

Bildung und Umlagerung von Nitraten
mit Trimethyl-Substanzen



DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Philosophie
an der Universität zu Köln
von
FRANK WILHELMSON
aus Bonn

Digitized by the Internet Archive
in 2026

Bildung und Umlagerung von Norbornylkationen mit Trimethylsilyl-Substituenten

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

von

FRANK SÖLLENBÖHMER
aus Essen

Bochum 1988

Berichterstatter:

Prof. Dr. W. Kirmse

Mitberichterstatter:

Prof. Dr. W. R. Roth

Tag der mündlichen Prüfung:

15. Dezember 1988

Die dieser Arbeit zugrundeliegenden Experimente wurden in der Zeit von Februar 1986 bis Mai 1988 unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Kirmse

am Lehrstuhl für Organische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Kirmse herzlich für seine Unterstützung und wissenschaftliche Anleitung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Für meine Frau Brunhild,
meine Tochter Linda
und
meine Eltern

INHALTSVERZEICHNIS

<u>Theoretischer Teil</u>	Seite
1. Einleitung	1
2. Aufgabenstellung	7
3. Reaktionen und Ergebnisse	9
3.1. Synthesen der 6-Trimethylsilyl-2-norbornylester und -ylamine	9
3.2. Synthesen der 5,5- und 6,6-Bis(trimethylsilyl)-2-norbornylderivate und ihre Reaktionen	14
3.3. Synthese und Photolyse des endo-6-Trimethylsilylbicyclo[2.2.1]heptan-2-ontosylhydrazons <u>11</u>	22
3.3.1. Synthese des Tosylhydrazons <u>11</u>	22
3.3.2. Photolyse des Tosylhydrazons <u>11</u>	22
3.3.3. Diskussion	23
3.4. Erzeugung von 6-Trimethylsilyl-2-norbornylkationen durch Solvolysen der exo-2-p-Nitrobenzoate <u>29</u> und <u>30</u> und durch Desaminierung von <u>31</u>	24
3.4.1. Produktanalysen	24
3.4.2. D-Verteilungen	26
3.4.3. Diskussion	28
3.5. Erzeugung von 6-Trimethylsilyl-2-norbornylkationen durch Solvolysen der endo-2-p-Brombenzolsulfonate <u>32</u> und <u>34</u> und durch Desaminierungen von <u>33</u> und <u>35</u>	33
3.5.1. Produktanalysen	33
3.5.2. Diskussion	35
3.5.3. Vergleichssysteme	39
3.6. Solvolyse des 6,6-Bis(trimethylsilyl)-exo-2-norbornyl-p-nitrobenzoats <u>36</u> in Trifluorethanol	40
3.6.1. Produktanalyse	40
3.6.2. D-Verteilung	41
3.6.3. Diskussion	42
3.6.4. Vergleichssysteme	45
3.7. Solvolyse des 6,6-Bis(trimethylsilyl)-endo-2-norbornyl-4-brombenzolsulfonats <u>37</u> in Trifluorethanol	45
3.7.1. Produktanalyse	45

	Seite
3.7.2.	Diskussion 46
3.8.	Solvolysen des 5,5-Bis(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]- heptan-exo-2-yl-4-brombenzolsulfonats <u>38</u> in TFE und in 70%-Dioxan 49
3.8.1.	Produktanalysen 49
3.8.2.	D-Verteilungen 50
3.8.3.	Diskussion 51
3.8.4.	Vergleichssysteme 52
4.	Zusammenfassung 54

Experimenteller Teil

5.	Geräte und Betriebsbedingungen	59
6.	Synthesen und Reaktionen	64
6.1.	Synthesen monosilylierter Bicyclo[2.2.1]heptylderivate	64
6.1.1.	5-Trichlorsilylbicyclo[2.2.1]hept-2-en <u>41</u> und <u>42</u>	64
6.1.2.	exo-5-Trimethylsilylbicyclo[2.2.1]hept-2-en <u>43</u>	66
6.1.3.	endo-5-Trimethylsilylbicyclo[2.2.1]hept-2-en <u>44</u>	67
6.1.4.	exo-6-Trimethylsilylbicyclo[2.2.1]heptan-exo-2-ol <u>23</u> und exo-5-Trimethylsilylbicyclo[2.2.1]heptan-exo-2-ol <u>24</u>	68
6.1.5.	exo-6-Trimethylsilyl-exo-3-deuterobicyclo- [2.2.1]heptan-exo-2-ol <u>23-D</u> und exo-5-Trimethylsilyl- exo-3-deuterobicyclo[2.2.1]heptan-exo-2-ol <u>24-D</u>	70
6.1.6.	endo-6-Trimethylsilylbicyclo[2.2.1]heptan-exo-2-ol <u>45</u> und endo-5-Trimethylsilylbicyclo[2.2.1]heptan-exo-2-ol <u>26</u>	72
6.1.7.	endo-6-Trimethylsilyl-exo-3-deuterobicyclo- [2.2.1]heptan-exo-2-ol <u>45-D</u> und endo-5-Trimethylsilyl- exo-3-deuterobicyclo[2.2.1]heptan-exo-2-ol <u>26-D</u>	75
6.1.8.	exo-6-Trimethylsilylbicyclo[2.2.1]heptan-exo-2- yl-4-nitrobenzoat <u>29</u>	77
6.1.9.	exo-6-Trimethylsilyl-exo-3-deuterobicyclo- [2.2.1]heptan-exo-2-yl-4-nitrobenzoat <u>29-D</u>	78
6.1.10.	endo-6-Trimethylsilylbicyclo[2.2.1]heptan-exo-2- yl-4-nitrobenzoat <u>30</u>	79

	Seite
6.1.11. endo-6-Trimethylsilyl-exo-3-deutero bicyclo- [2.2.1]heptan-exo-2-yl-4-nitrobenzoat <u>30-D</u>	80
6.1.12. exo-6-Trimethylsilylbicyclo[2.2.1]heptan-2-on <u>46</u>	81
6.1.13. endo-6-Trimethylsilylbicyclo[2.2.1]heptan-2-on <u>19</u>	83
6.1.14. endo-6-Trimethylsilylbicyclo[2.2.1]heptan-2-on- tosylhydrazon <u>11</u>	84
6.1.15. exo-6-Trimethylsilylbicyclo[2.2.1]heptan-endo-2-ol <u>21</u>	85
6.1.16.1. endo-6-Trimethylsilylbicyclo[2.2.1]heptan-endo-2-ol <u>47</u>	86
6.1.16.2. Versuch der Darstellung von 5,5-Dimethyl-4-oxa-5- silatricyclo[4.2.1.0 ^{3,7}]nonan <u>131</u>	87
6.1.17. exo-6-Trimethylsilylbicyclo[2.2.1]heptan-endo-2- yl-4-brombenzolsulfonat <u>32</u>	88
6.1.18. endo-6-Trimethylsilylbicyclo[2.2.1]heptan-endo-2- yl-4-brombenzolsulfonat <u>34</u>	89
6.1.19. exo-6-Trimethylsilylbicyclo[2.2.1]heptan-2-on-oxim <u>52</u>	90
6.1.20. endo-6-Trimethylsilylbicyclo[2.2.1]heptan-2-on-oxim <u>53</u>	91
6.1.21. exo-6-Trimethylsilylbicyclo[2.2.1]heptyl-endo-2-amin <u>33</u>	93
6.1.22. endo-6-Trimethylsilylbicyclo[2.2.1]heptyl-endo-2-amin <u>35</u>	95
6.1.23. exo-5-Trimethylsilylbicyclo[2.2.1]heptan-exo-2- yl-trifluoracetamid <u>51</u>	97
6.1.24. endo-6-Trimethylsilylbicyclo[2.2.1]heptan-exo-2-yl- trifluoracetamid <u>49</u> und endo-5-Trimethylsilylbicyclo- [2.2.1]heptan-exo-2-yl-trifluoracetamid <u>50</u>	99
6.1.25. endo-6-Trimethylsilylbicyclo[2.2.1]heptyl-exo-2-amin <u>31</u>	103
6.2. Synthesen disilylierter Bicyclo[2.2.1]heptyl-derivate und ihrer Vorstufen	105
6.2.1. 1,2-Bis(trichlorsilyl)ethan <u>54</u>	105
6.2.2. 1,2-Bis(trichlorsilyl)-1-chlorethan <u>55</u>	106
6.2.3. 1,1-Bis(trichlorsilyl)ethen <u>57</u>	108
6.2.4. 5,5-Bis(trichlorsilyl)bicyclo[2.2.1]hept-2-en <u>58</u>	110
6.2.5. 5,5-Bis(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]hept-2-en <u>62</u>	111
6.2.6. 5,5-Bis(trimethoxysilyl)bicyclo[2.2.1]hept-2-en <u>61</u>	113
6.2.7. exo-5,endo-6-Bis(trichlorsilyl)bicyclo[2.2.1]hept-2-en <u>59</u>	114
6.2.8. exo-5,endo-6-Bis(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]hept-2-en 2-en <u>60</u>	116
6.2.9. 6,6-Bis(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]heptan-exo-2-ol <u>64</u> 5,5-Bis(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]heptan-exo-2-ol <u>63</u>	117

	Seite
6.2.10. 6,6-Bis(trimethylsilyl)-exo-3-deuterobicyclo- [2.2.1]heptan-exo-2-ol <u>64-D</u> und 5,5-Bis(trimethylsi- lyl)exo-3-deuterobicyclo[2.2.1]heptan-exo-2-ol <u>63-D</u>	120
6.2.11. 6,6-Bis(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]heptan-exo- 2-yl-4-nitrobenzoat <u>36</u>	122
6.2.12. 6,6-Bis(trimethylsilyl)-exo-3-deuterobicyclo- [2.2.1]heptan-exo-2-yl-4-nitrobenzoat <u>36-D</u>	124
6.2.13. 6,6-Bis(trimethylsilyl)-exo-2-chlorbicyclo[2.2.1]hep- tan <u>65</u>	125
6.2.14. 5,5-Bis(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]heptan-exo- 2-yl-4-brombenzolsulfonat <u>38</u>	127
6.2.15. 5,5-Bis(trimethylsilyl)-exo-3-deuterobicyclo- [2.2.1]heptan-exo-2-yl-4-brombenzolsulfonat <u>38-D</u>	128
6.2.16. 6,6-Bis(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]heptan-2-on <u>67</u>	129
6.2.17. 5,5-Bis(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]heptan-2-on <u>66</u>	131
6.2.18. 5,5-Bis(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]heptan-2-on- tosylhydrazon <u>68</u>	132
6.2.19. 6,6-Bis(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]heptan-endo-2-ol <u>70</u>	134
6.2.20. 5,5-Dimethyl-6-(trimethylsilyl)-4-oxa-5-silatri- cyclo[4.2.1.0 ^{3,7}]nonan <u>71</u>	136
6.2.21. 5,5-Bis(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]heptan-endo-2-ol <u>69</u>	141
6.2.22. 6,6-Bis(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]heptan-endo- 2-yl-4-nitrobenzoat <u>72</u>	143
6.2.23. 6,6-Bis(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]heptan-endo- 2-yl-4-brombenzolsulfonat <u>37</u>	145
6.2.24. Versuche zur Darstellung von 5,5-Bis(trimethyl- silyl)bicyclo[2.2.1]hept-2-en <u>62</u>	147
6.2.24.1. 2,endo-5-Bis(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]hept-2-en <u>73</u>	147
6.2.24.2. 1,2-Dibrom-1-(trichlorsilyl)ethan <u>132</u>	148
6.2.24.3. 1-Brom-1-(trichlorsilyl)ethen <u>74</u>	149
6.2.24.4. 5-Brom-5-(trichlorsilyl)bicyclo[2.2.1]hept-2-en <u>75</u>	151
6.2.24.5. 5-Brom-1-(trimethylsilyl)tricyclo[2.2.1.0 ^{2,6}]heptan <u>76</u>	152
6.2.24.6. 1,2-Dichlor-1-(trichlorsilyl)ethan <u>133</u>	152
6.2.24.7. 1-Chlor-1-(trichlorsilyl)ethen <u>80</u>	153
6.2.24.8. 5-Chlor-5-(trichlorsilyl)bicyclo[2.2.1]hept-2-en <u>79</u>	154
6.2.24.9. 1-Brom-1-(trimethylsilyl)ethen <u>82</u>	154
6.2.24.10. 1-(Trichlorsilyl)-1-(trimethylsilyl)ethen <u>83</u>	155
6.2.24.11. 1-(Trifluorsilyl)-1-(trimethylsilyl)ethen <u>84</u>	157

	Seite
6.2.24.12. 1,1-Bis(trimethylsilyl)ethen <u>81</u>	158
6.2.24.13. 1-Brom-1-(trimethoxysilyl)ethen <u>134</u>	159
6.3. Photolysen	160
6.3.1. Photolyse des endo-6-Trimethylsilylbicyclo- [2.2.1]heptan-2-on-tosylhydrazons <u>11</u>	160
6.3.2. endo-6-Trimethylsilylbicyclo[2.2.1]heptan-2-on-azin als Vergleichssubstanz <u>85</u>	161
6.3.3. Photolyse des 5,5-Bis(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]- heptan-2-on-tosylhydrazons <u>68</u>	162
6.4. Solvolysen	162
6.4.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Solvolyse analy- tischer Proben von p-Nitrobenzoaten und Brosylaten in 2,2,2-Trifluorethanol (TFE)	162
6.4.2.1. Solvolyse des exo-6-Trimethylsilylbicyclo[2.2.1]- heptan-exo-2-yl-4-nitrobenzoats <u>29</u>	163
6.4.2.2. Präparative Solvolyse des exo-6-Trimethylsilyl- bicyclo[2.2.1]heptan-exo-2-yl-4-nitrobenzoats <u>29</u> zur Charakterisierung von Tricyclo[2.2.1.0 ^{2,6}]heptan <u>15</u> , 1-Trimethylsilyltricyclo[2.2.1.0 ^{2,6}]heptan <u>17</u> und exo-6-Trimethylsilylbicyclo[2.2.1]heptan-exo-2-yl- 2',2',2'-trifluorethylether <u>88</u>	164
6.4.2.3. Präparative Solvolyse des exo-6-Trimethylsilyl- exo-3-deutero-bicyclo[2.2.1]heptan-exo-2-yl-4- nitrobenzoats <u>29-D</u> zur Bestimmung der D-Verteilung	168
6.4.3.1. Solvolyse des endo-6-Trimethylsilylbicyclo- [2.2.1]heptan-exo-2-yl-4-nitrobenzoats <u>30</u>	173
6.4.3.2. Präparative Solvolyse des endo-6-Trimethylsilyl- exo-3-deutero-bicyclo[2.2.1]heptan-exo-2-yl-4- nitrobenzoats <u>30-D</u> zur Bestimmung der D-Verteilung	174
6.4.4. Solvolyse des exo-6-Trimethylsilylbicyclo[2.2.1]- heptan-endo-2-yl-4-brombenzolsulfonats <u>32</u>	176
6.4.5.1. Solvolyse des endo-6-Trimethylsilylbicyclo- [2.2.1]heptan-endo-2-yl-4-brombenzolsulfonats <u>34</u>	177
6.4.5.2. Präparative Solvolyse des endo-6-Trimethylsilylbicyclo- [2.2.1]heptan-endo-2-yl-4-brombenzolsulfonats <u>34</u> zur Charakterisierung von Bicyclo[3.1.1]hepten <u>16</u>	179
6.4.6.1.1. Solvolyse des 6,6-Bis(trimethylsilyl)bicyclo- [2.2.1]heptan-exo-2-yl-4-nitrobenzoats <u>36</u> in Methanol	180

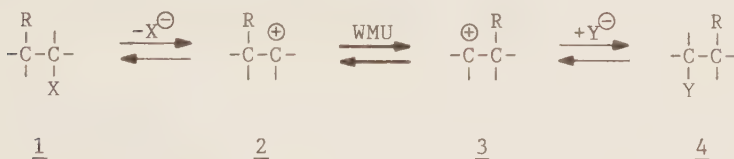
	Seite
6.4.6.1.2. Solvolyse des 6,6-Bis(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]-heptan-exo-2-yl-4-nitrobenzoats <u>36</u> in TFE	180
6.4.6.1.3. Solvolyse des 6,6-Bis(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]-heptan-exo-2-yl-4-nitrobenzoats <u>36</u> mit 4 Äquiv. Base	181
6.4.6.1.4. Solvolyse des 6,6-Bis(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]-heptan-exo-2-yl-4-nitrobenzoats <u>36</u> mit 0,6 Äquiv. Base	182
6.4.6.1.5. Verhalten von 1,2-Bis(trimethylsilyl)tricyclo-[2.2.1.0 ^{2,6}]heptan <u>101</u> unter Solvolysebedingungen	183
6.4.6.1.6. Säurekatalysierte Zersetzung von 1,2-Bis(trimethylsilyl)tricyclo[2.2.1.0 ^{2,6}]heptan <u>101</u>	183
6.4.6.1.7. Verhalten von 6,6-Bis(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]-heptan-exo-2-ol <u>64</u> unter Solvolysebedingungen	184
6.4.6.2. Präparative Solvolyse des 6,6-Bis(trimethylsilyl)-bicyclo[2.2.1]heptan-exo-2-yl-4-nitrobenzoats <u>36</u> zur Charakterisierung von 1,2-Bis(trimethylsilyl)tricyclo[2.2.1.0 ^{2,6}]heptan <u>101</u>	184
6.4.6.3. Präparative Solvolyse des 6,6-Bis(trimethylsilyl)-exo-3-deutero-bicyclo[2.2.1]heptan-exo-2-yl-4-nitrobenzoats <u>36-D</u> zur Bestimmung der D-Verteilung	187
6.4.7.1. Solvolyse des 6,6-Bis(trimethylsilyl)bicyclo-[2.2.1]heptan-endo-2-yl-4-brombenzolsulfonats <u>37</u>	195
6.4.7.2. Präparative Solvolyse des 6,6-Bis(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]heptan-endo-2-yl-4-brombenzolsulfonats <u>37</u> zur Charakterisierung von 3-Trimethylsilylbicyclo-[3.1.1]hepten <u>107</u>	196
6.4.8.1.1. Solvolyse des 5,5-Bis(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]-heptan-exo-2-yl-4-brombenzolsulfonats <u>38</u> in 2,2,2-Trifluorethanol (TFE)	198
6.4.8.1.2. Solvolyse des 5,5-Bis(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]-heptan-exo-2-yl-4-brombenzolsulfonats <u>38</u> in 70%-Dioxan	199
6.4.8.2. Präparative Solvolyse des 5,5-Bis(trimethylsilyl)-bicyclo[2.2.1]heptan-exo-2-yl-4-brombenzolsulfonats <u>38</u> zur Charakterisierung von 5,5-Bis(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]heptan-exo-2-yl-2',2',2'-trifluorethylether <u>111</u> und 2-Trimethylsilylbicyclo[2.2.1]hepten <u>112</u>	200
6.4.8.3. Präparative Solvolyse des 5,5-Bis(trimethylsilyl)-exo-3-deutero-bicyclo[2.2.1]heptan-exo-2-yl-4-brombenzolsulfonats <u>38-D</u> zur Bestimmung der D-Verteilung	203

	Seite
6.4.9. Vergleichssubstanzen zu 6.4.	206
6.4.9.1. 6,6-Bis(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]heptan-exo-2-yl-methylether <u>135</u>	206
6.4.9.2. Bicyclo[2.2.1]heptan-exo-2-yl-2',2',2'-trifluorethyl-ether <u>102</u>	207
6.5. Desaminierungen	209
6.5.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Desaminierung analytischer Amin-Proben mit salpetriger Säure	209
6.5.2. Desaminierung des exo-6-Trimethylsilylbicyclo[2.2.1]heptan-endo-2-yl-aminhydrochlorids <u>33*HCl</u>	210
6.5.3. Desaminierung des endo-6-Trimethylsilylbicyclo[2.2.1]heptan-exo-2-yl-aminhydrochlorids <u>31*HCl</u>	211
6.5.4. Desaminierung des endo-6-Trimethylsilylbicyclo[2.2.1]heptan-endo-2-yl-amins <u>35</u>	212
7. Literaturverzeichnis	213

1. Einleitung.

Carbokationen sind organische Moleküle mit positiv geladenen C-Atomen. Sie gehören neben Carbanionen, Radikalen und Carbenen zur Klasse der reaktiven Zwischenstufen der organischen Chemie und stellen kurzlebige instabile Verbindungen dar.¹⁾ Carbokationen können sich unter Erhaltung der Summenformel umstrukturieren. Man bezeichnet das allgemein als eine Umlagerung.

Ein typisches Beispiel der kationischen Umlagerungen ist die 1,2-Verschiebung oder auch Wagner-Meerwein-Umlagerung.

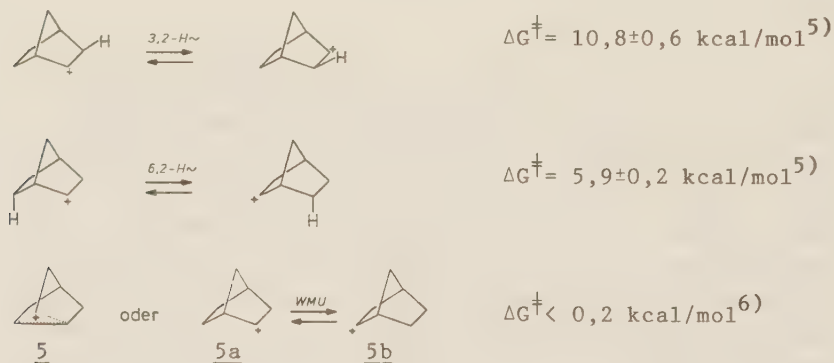


Als wandernder Rest können viele Substituenten dienen, z. B. Wasserstoff, Alkyl, Aryl, OR, SR, Halogen usw.. Erfolgt die Reaktion in Lösung, so fungiert als nucleophiles Teilchen nicht nur die ursprüngliche Abgangsgruppe X, sondern auch das Solvens Y. Die Nucleophilie des Lösungsmittels, die Konformation und Art der austretenden Gruppe und die Konzentration der beteiligten Stoffe spielen eine entscheidende Rolle für die Produktzusammensetzung. In stark nucleophilen Medien haben nur schnelle Umlagerungen eine Chance zur Konkurrenz mit der nucleophilen Abfangreaktion. In diesem Zusammenhang wurde der Begriff der "diffusionskontrollierten Reaktionen" geprägt.²⁾

Bicyclische Systeme sind für Untersuchungen von Struktur- und Substituenteneinflüssen auf Kationen besonders geeignet. Klassischer Vertreter dieser Verbindungen ist das 2-Norbornylkation 5. Über seine Struktur ist vor knapp drei Jahrzehnten eine Kontroverse entbrannt. Es entwickelten sich zwei Schulen: eine um Winstein und Olah,³⁾ die andere um Brown.⁴⁾ Winstein und Olah sind der Ansicht, daß die exoselektivität des 2-Norbornylkations auf eine anchimere Be-

teilung der C-1-C-6-Bindung unter Ausbildung eines verbrückten Kations 5 zurückzuführen ist. Brown postuliert hingegen ein Paar rasch äquilibrierender klassischer Kationen 5a und 5b und begründet die exo-Selektivität mit sterischer Abschirmung der endo-Seite. Die Kontroverse ist Ausgangspunkt intensiver Untersuchungen gewesen. Olah und Mitarbeitern gelang es durch Tieftemperatur-NMR Untersuchungen nacheinander die 3,2-H und 6,2-H Wanderung des 2-Norbornylkations "auszufrieren" und deren Aktivierungsenergien zu bestimmen (Schema 1.).⁵⁾ Bei der 1,2-C-Verschiebung war das nicht möglich. Untersuchungen im festen Zustand ergaben bis zu 5 K Gleichwertigkeit von C-1 und C-2, was eine Aktivierungsenergie von weniger als 0,2 kcal/mol für die Umlagerungen der klassischen Ionen 5a $\rightleftharpoons$ 5b bedeutet.⁶⁾

Schema 1.:

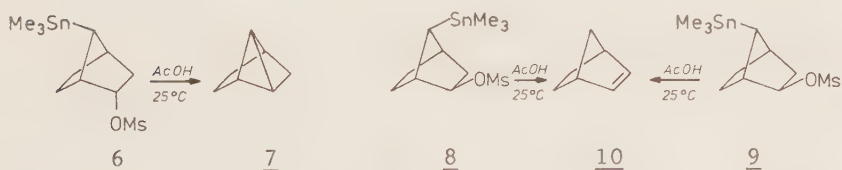


Untersuchungen über den Einfluß von Substituenten am wandernden Kohlenstoff (C-6) sind erst in geringem Maße durchgeführt worden. Die bisher erhaltenen Ergebnisse sind im folgenden kurz zusammengefaßt:

- 1.) Stark elektronenziehende Gruppen wie CF_3 unterbinden die Wagner-Meerwein-Umlagerung, wodurch langsam verlaufende Umlagerungsprozesse wie 3,2-H-Verschiebungen an Bedeutung gewinnen.⁷⁾ Ähnliche Effekte bewirken 6-Alkoxy-Substituenten. Fragmentierungsprozesse dieser Kationen bestimmen die Produktbilanzen.⁸⁾

2.) Substituenten mit geringfügigem I-Effekt, z. B. Methyl- oder tert.-Butylgruppen schränken die Wagner-Meerwein Umlagerung nicht ein.^{9,10)} Die Produktbilanzen dieser Verbindungen sind deutlich durch die unterschiedlichen Stabilitäten der umgelagerten Kationen geprägt. Tertiäre Ionen, die durch 6,2-H-Verschiebungen entstehen, liegen als energieärmste Formen in großen Anteilen vor. Mit zunehmendem sterischem Anspruch des Substituenten werden exo-6-Alkyl-2-norbornylkationen stabiler als die epimeren endo-6-Formen. Durch den Alkyleinbau resultiert allgemein eine Verzögerung der Solvolysengeschwindigkeit relativ zum unsubstituierten Stammsystem.

3.) Gruppen mit elektropositiverem Charakter als Wasserstoff oder Kohlenstoff sind bisher kaum untersucht worden. Davis fand heraus, daß offenkettige γ -Trimethylstannyl-substituierte Alkohole und Sulfonate leicht unter 1,3-Eliminierung Cyclopropanringe bilden.¹¹⁾ Die Solvolysen der 7-Trimethylstannyl-2-norbornylmesylate führten überwiegend zu Eliminierungsprodukten.¹²⁾ So wies man bei der Reaktion des anti-7-Trimethylstannyl-endo-2-norbornylmesylats 6 100% Tricyclo[3.2.0.0^{2,7}]heptan 7 nach.



Die Solvolyse verlief 1000 mal schneller als die des syn-7-Epimeren, die zu Produktgemischen führte. Die diastereomeren exo-Mesylate 8 und 9 ergaben quantitativ Norbornen 10. Die Leichtigkeit, mit der 6 solvolysierte, wird mit einer stabilisierenden Wechselwirkung des hinteren Orbitallappens der C-Sn-Bindung mit der entstehenden positiven Ladung an C-2 erklärt.

1,3-Eliminierungen scheinen eine typische Reaktion bei elektropositiver Substitution zu sein. Sommer fand bereits 1949, daß offenkettige 1-Halo-3-trimethylsilylalkane Lewis-

Säure katalysierte Ringschlüsse eingehen.¹³⁾ Wegen ihrer Selektivitäten und guten Ausbeuten sind diese Reaktionen geeignete Synthesewege zu Cyclopropan und seinen Derivaten, wobei Kationen als Zwischenstufen wahrscheinlich sind.



Über den Einfluß von Trialkylsilyl-Substituenten auf das Umlagerungsverhalten des 2-Norbornylkations ist erst wenig bekannt. In syn-7-Position zeigt es ähnliches Verhalten wie Zinn-Substituenten und veranlaßt die Bildung von Norbornenderivaten.¹⁴⁾ In der vorangegangenen Diplomarbeit wurde der Einfluß von Trimethylsilylsubstituenten in 6- und 5-Position untersucht.¹⁵⁾ Exo- und endo-6- bzw. 5-(Trimethylsilyl)-2-norbornanontosylhydrazone 11-14 wurden dargestellt und durch Photolyse in alkalischer Lösung in Epimerengemische der korrespondierenden Diazoniumionen überführt. Ihre Dediazonierungen führten zu exo- bzw. endo-6(5)-Trimethylsilyl-2-norbornylkationen, deren Produktverteilungen in Tabelle 1. zusammengefaßt sind.

Tabelle 1.: Photolyse der Tosylhydrazone 11, 12, 13 und 14 in 0,5-m Natronlauge.¹⁵⁾

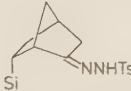
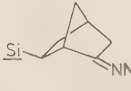
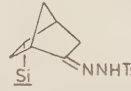
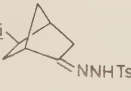
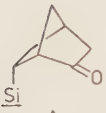
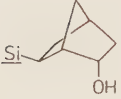
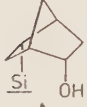
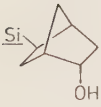
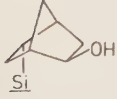
Edukt/ Produkt	 <u>11</u>	 <u>12</u>	 <u>13</u>	 <u>14</u>
 <u>10</u>	-	-	8,2%	1,3%
 <u>15</u>	2,7%	2,5%	-	-
 <u>16</u>	11,8%	1,0%	-	-

Tabelle 1.: Fortsetzung

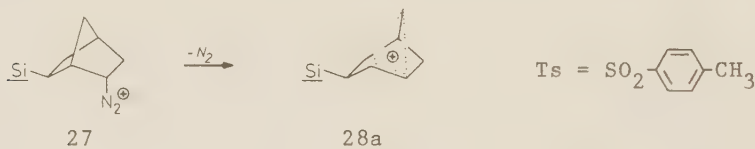
Edukt/ Produkt	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>	<u>14</u>
 <u>Si</u>	<u>17</u> 71%	89%	-	-
 <u>Si</u>	<u>18</u> -	-	3,4%	10,2%
 <u>Si</u>	<u>19</u> 9,9%	-	-	-
 <u>Si</u>	<u>20</u> -	-	-	21,2%
 <u>Si</u>	<u>21</u> -	3,2%	-	-
 <u>Si</u>	<u>22</u> -	-	17,0%	-
 <u>Si</u>	<u>23</u> 4,2%	4,1%	-	-
 <u>Si</u>	<u>24</u> -	-	48,7%	50,4
 <u>Si</u>	<u>25</u> -	-	-	1,5%
 <u>Si</u>	<u>26</u> -	-	22,7%	15,4%
Ausbeute	25% ^{*)}	100%	43%	ca. 45%

Si = Si(CH₃)₃

*) Es entstand ein weiteres Hauptprodukt, das im AGC nicht detektierbar war.

A: 6-Trimethylsilyl-2-norbornylkationen:

1,3-Wasserstoffeliminierungen beherrschen die Produktbildung aus den 6-Trimethylsilyl-Reaktanten 11 und 12. Dies steht im Gegensatz zu den üblicherweise dominierenden γ -Silyleliminierungen (s. o.) und ist eines der auffälligsten Ergebnisse der Diplomarbeit. Substitutionsprodukte entstanden nur in geringem Maße. Das hohe endo-2-/exo-2-Alkoholverhältnis 21:23 spricht für die Beteiligung des apikalen C-Atoms bei der endo-Stickstoffabspaltung in 27, die zum 7-verbrückten Kation 28a führt. Bei endo-6-Silylsubstitution entstand bevorzugt Norpinen 16, auf Kosten der Ausbeute an endo-Alkohol mit Edukt-Konfiguration. Das Fehlen von Alkoholen mit endo-6-Silyl-Anordnung spricht für klassische Kationen mit hoher exo-Silyl-Präferenz als Zwischenstufen.

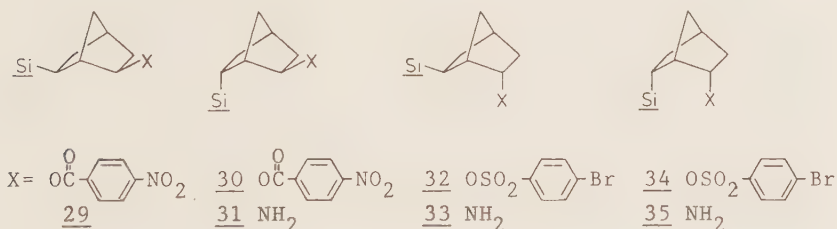


B: 5-Trimethylsilyl-2-norbornylkationen:

Die Photolysen der 5-Trimethylsilyl-2-norbornanontosylhydrazone 13 und 14 ergaben hohe Alkoholanteile. Die exo-Silyl-Präferenz der Produkte deutet auf eine analoge Verteilung der klassischen Zwischenstufen hin. Norbornen 10 wird durch 6,2-H-Verschiebung mit nachfolgender Silylabspaltung gebildet. Die 1,3-H-Eliminierung erfolgte in einem geringeren Umfang als bei den 6-Silyl-Isomeren. Der Einfluß einer Silylgruppe in 5-Position scheint mehr sterischer als induktiver oder hyperkonjugativer Natur zu sein.

2. Aufgabenstellung.

In dieser Arbeit soll der Einfluß des elektropositiven Trimethylsilyl-Substituenten in 6-Position auf das Umlagerungsverhalten des 2-Norbornylkations untersucht werden. Mögliche Auswirkungen der Si-C-6-C-1-C-2-X-Geometrien auf die Produktbildungen der Kationen sind von besonderem Interesse. In diesem Sinne sind die Verbindungen 29 - 35 zu synthetisieren und durch entsprechende Reaktionen (Solvolysen, Desaminierungen) in Kationen zu überführen. Im Hinblick auf die Produkte soll Deuterium in geeigneter Position in den zu solvolysierenden Edukten eingebaut werden, um das Ausmaß der kationischen Umlagerungen zu bestimmen.

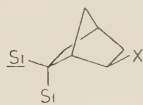


In Ergänzung zu der vorangegangenen Diplomarbeit ist zu klären, warum die Photolyse des Tosylhydrazons 11 in wäßriger Alkalilösung nur 25% GC-detektierbare Produkte lieferte, während die epimere Verbindung 12 zu sehr hohen Ausbeuten führte.

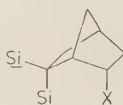


Ferner soll geprüft werden, welche Auswirkungen geminale Disilylierungen in 5- und 6-Position auf Umlagerungen des 2-Norbornylkations haben. Bei diesen Geometrien ist die Wagner-Meerwein-Umlagerung entartet, so daß die Symmetrie des Stammsystems erhalten bleibt. Besonderes Interesse gilt der Solvolyse von 37, bei der man eine Verschiebung von C-7 erwartet, die zu 3-Trimethylsilylnorpinen führen könnte. Es

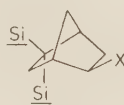
sind die Verbindungen 36 - 38 darzustellen und mit Deuterium zu markieren, um Rückschlüsse über die kationischen Umlagerungen ziehen zu können.



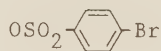
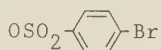
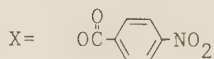
36



37



38



3. Reaktionen und Ergebnisse.

3.1. Synthesen der 6-(Trimethylsilyl)-2-norbornylester und -ylamine.

Ausgehend von Cyclopentadien 39 und Vinyltrichlorsilan 40 wurden bei 95-100°C nach der Methode von Kuivila¹⁶⁾ exo- und endo-5-(Trichlorsilyl)-2-norbornen 41 und 42 im Verhältnis 23:77 dargestellt. Die Erhöhung der Reaktionstemperatur um 35°C, gegenüber den bei der Diplomarbeit angewendeten Bedingungen, führte nicht zu einer Selektivitätsverringern, wie sie von Kuivila beschrieben worden war.¹⁶⁾ Das Olefingemisch konnte durch sehr langsames fraktioniertes Destillieren getrennt werden.

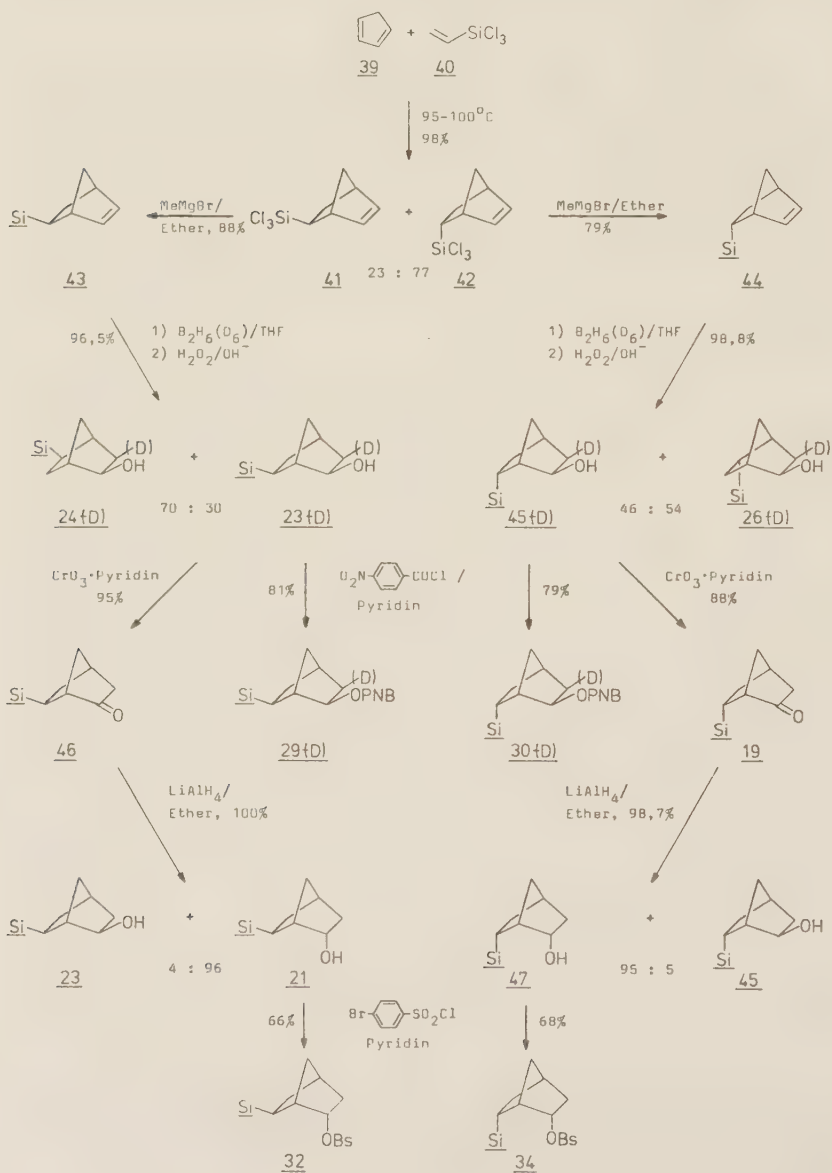
Vollständige Substitution der Chlorliganden gegen Methylgruppen gelang durch die Einwirkung von Methylmagnesiumbromid auf 41 bzw. 42.¹⁷⁾ Aufgrund sterischer Hinderung erforderte dieser Vorgang beim endo-Isomeren 42 eine erhöhte (3,5-fache) Reaktionszeit.

Exo-6-(Trimethylsilyl)-exo-2-norbornanol 23 und das exo-5-Isomere 24 entstanden nach Hydroborierung und alkalischer Peroxidoxidation von 43 im Verhältnis 30:70. Bei analoger Reaktion des endo-5 epimeren Alkens 44 war das Isomeren-Verhältnis mit $45/26 = 46:54$ günstiger. Endo-Alkohole fand man in beiden Fällen nicht. Die exo-3-D Alkohole 23-D und 45-D konnten analog mit Deuteroboran dargestellt werden. Die Trennung der Alkoholgemische erfolgte durch LPLC auf Kieselgel mit Ether/Hexan. Die Strukturzuordnung von 23, 24, 45 und 26 wurde bereits in der Diplomarbeit¹⁵⁾ anhand von ¹H-NMR Spektren vorgenommen.

Die Alkohole 23 und 45 konnten nach der Poos'schen Methode mit Chromtrioxid-Pyridinkomplex¹⁸⁾ ohne Umlagerung zu den 6-(Trimethylsilyl)-2-norbornanonon 46 und 19 oxidiert werden.

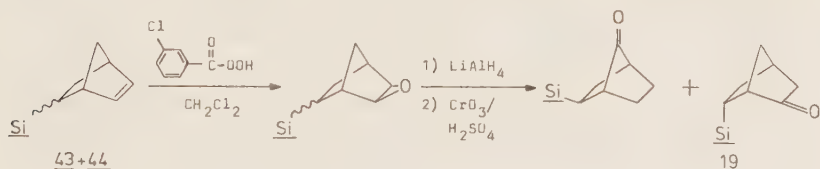
Aus ihnen ließen sich durch stereoselektive Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion die endo-Alkohole 21 und 47 synthetisieren, die zu 4% bzw. 5% mit den exo-Epimeren 23 bzw. 45 verunreinigt waren. Die Trennung gelang durch LPLC.

Schema 3.1.a.: Synthese der 6-(Trimethylsilyl)-2-norbornyl-
ester 29, 30, 32 und 34 (Si = Si(CH₃)₃).



Alle bisher beschriebenen Reaktionen verliefen in hohen Ausbeuten ($> 78\%$), wenn auch die Regioselektivität der Hydroborierung des exo-5-(Trimethylsilyl)-2-norbornens 43 überwiegend zum unerwünschten Alkohol 24 führte. Weitere Oxidationsmethoden wurden nicht erprobt, da die Umsetzung des Olefingemischs aus 43 und 44 gemäß Schema 3.1.b. umgelagertes exo-6-(Trimethylsilyl)-7-norbornanon ergibt.¹⁷⁾

Schema 3.1.b.: Persäureoxidation von 43+44 (Si = $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

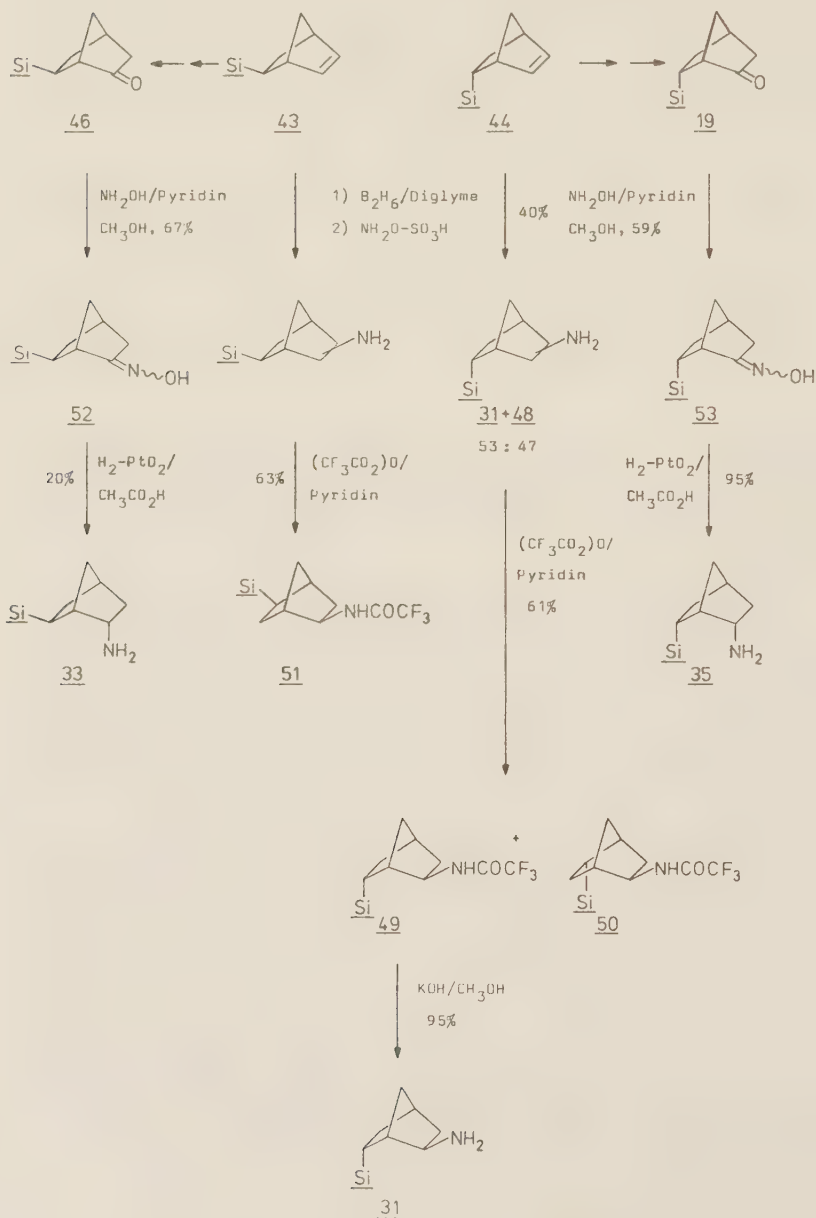


Oxidationen, bei denen kationische Zwischenstufen auftreten können, sind wegen der damit verbundenen Umlagerungen synthetisch nicht sinnvoll (vergl. auch die Ergebnisse aus 6.4. und 6.5.).

Aus den endo-Alkoholen 21 und 47 ließen sich die entsprechenden p-Brombenzolsulfonate 32 und 34 durch Umsetzen mit Brosylchlorid in Pyridin zu mehr als 65% darstellen. Der Versuch, nach dem gleichen Verfahren Sulfonsäureester der exo-Alkohole 23 und 45 zu isolieren, gelang nicht. Auch die Reaktion der Alkoholate nach der Methode von Brown und Peters¹⁹⁾ führte nicht zu den gewünschten Produkten. Es wurden daher die stabileren 4-Nitrobenzoate 29 und 30 synthetisiert, die man durch Umsetzung mit 4-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin in 80%-iger Ausbeute erhielt. Die Ester dienten als Vorstufen für die Erzeugung der 6-(Trimethylsilyl)-2-norbornylkationen.

Die Aminoborierung des endo-5-(Trimethylsilyl)-2-norbornens 44 mit Diboran/Hydroxylamin-O-sulfonsäure lieferte die isomeren exo-2-Amine 31 und 48 im Verhältnis 53:47 in 40%-iger Ausbeute.

Schema 3.1.c.: Synthese der 6-(Trimethylsilyl)-2-norbornylamine 31, 33 und 35 (Si = $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).



Das Gemisch wurde durch Umsetzung mit Trifluoressigsäureanhydrid in Pyridin in die Trifluoracetamide 49 und 50 überführt und anschließend HPLC getrennt. Die Strukturzuordnung von 49 und 50 erfolgte anhand von ^1H -NMR Spektren (6.1.24.). Ein Zuordnungskriterium war die Multiplizität des Protons in α -Stellung zur Silylgruppe. Beim 2,5-Isomeren 50 ist es wegen der W-Kopplung (2,7 Hz) mit dem exo-3-H deutlich stärker aufgespalten (dddd-Form) als beim 2,6-Isomeren 49, wo diese Kopplung entfällt (ddd-Form). Auffällig an den ^1H -Kernresonanzspektren der Amide 49 und 50 ist, daß die N-H-Protonen ^3J -Kopplungen mit dem C-2-Wasserstoff von 8,0 Hz aufweisen, die nach nach Schütteln mit D_2O verschwinden. Die großen vicinalen Kopplungen des exo-5- (49) bzw. exo-6-Protons (50) sind ebenfalls erwähnenswert. Beim endo-6-(Trimethylsilyl)-exo-2-norbornyltrifluoracetamid ist die exo-5-exo-6-H-Kopplung mit 12,5 Hz sogar um 0,7 Hz größer als die geminale exo-5-endo-5-H-Kopplung.

Das durch alkalische Spaltung unter milden Bedingungen (0,5-m KOH/Methanol bei 20°C, 95%) aus 49 freigesetzte Amin 31 zeigt ebenfalls eine größere vicinale als geminale Kopplung der analogen Protonen (6.1.25.).

Der Versuch, exo-6-(Trimethylsilyl)-exo-2-norbornylamin durch Aminoborierung von 43 darzustellen, scheiterte. Nach Hydroborierung, Aminierung und Derivatisierung isolierte man lediglich unerwünschtes exo-5-(Trimethylsilyl)-exo-2-norbornyltrifluoracetamid 51.

Die endo-Amine 33 und 35 wurden wie folgt dargestellt: Exo-6- (46) bzw. endo-6-(Trimethylsilyl)-2-norbornanon (19) wurden mit Hydroxylaminhydrochlorid in Pyridin/Methanol zu den Oximen 52 und 53 in 67%- bzw. 59%-iger Ausbeute umgesetzt. Diese hydrierte man mit Adams-Katalysator in Eisessig stereospezifisch zu den endo-Aminen. 35 isolierte man zu 95%, 33 lediglich zu 20% in Form seines Hydrochlorids. Die Reduktionen mit Adams-Katalysator in Methanol oder mit LiAlH_4 in Ether führten entweder zu geringeren Ausbeuten oder zu Produktgemischen aus mindestens drei Komponenten.

Die Amine konnten entweder in reiner Form (35) oder als Hydrochloride (31 und 33) zu 6-(Trimethylsilyl)-2-norbornylkationen desaminiert werden.

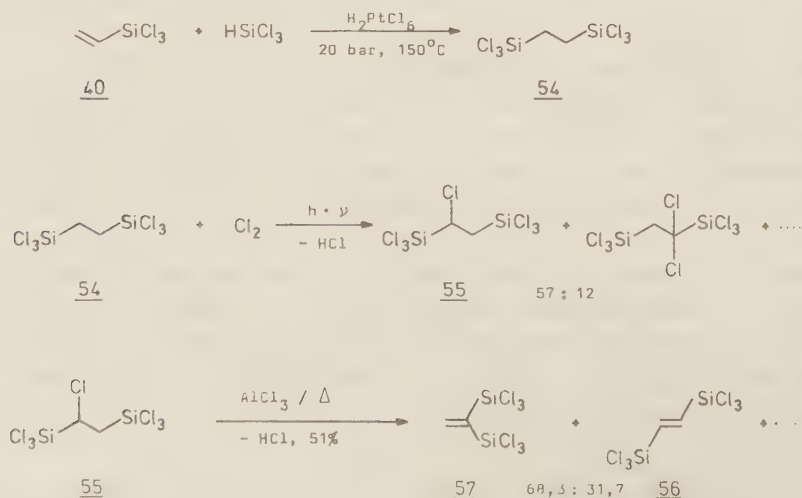
3.2. Synthesen der 5,5- und 6,6-Bis(trimethylsilyl)-2-norbornylderivate und ihre Reaktionen.

Trichlorsilan wurde in einer Druck-Reaktion bei Temperaturen oberhalb 150°C an Vinyltrichlorsilan 40 addiert. Die Reaktion erfolgte mit Hexachlorplatinsäure als Katalysator in 98%-iger Regioselektivität mit hohen Ausbeuten (86%) und führte zu 1,2-Bis(trichlorsilyl)ethan 54.

Die radikalische Chlorierung von 54 verlief photochemisch erheblich rascher als thermisch.²⁰⁾ Beide Methoden lieferten gleiche Produktzusammensetzungen: Neben 29% Edukt lagen vor: 57% 1,2-Bis(trichlorsilyl)-1-chlorethan 55, 2% eines vermutlich zu 55 isomeren monochlorierten Produktes sowie 12% 1,2-Bis(trichlorsilyl)-1,1-dichlorethan. Die Trennung erfolgte durch fraktioniertes Destillieren.

Die durch Aluminiumtrichlorid katalysierte Eliminierung von Chlorwasserstoff führte, neben Crack- und Polymerisationsprodukten, in 51%-iger Ausbeute zu trans-1,2- und 1,1-Bis(trichlorsilyl)ethen 56 und 57 im Verhältnis 31,7:68,3.²⁰⁾ Da die Siedepunkte sehr ähnlich sind, wurden 57 und 56 durch Rektifikation an einer Spaltrohrkolonne getrennt. Die Isolierung von 140 g 57 dauerte ca. 2 Wochen. Erschwerend machte sich dabei die Hydrolyseempfindlichkeit dieser Substanzen bemerkbar, da die Chloride durch Feuchtigkeit "verglasen" können.

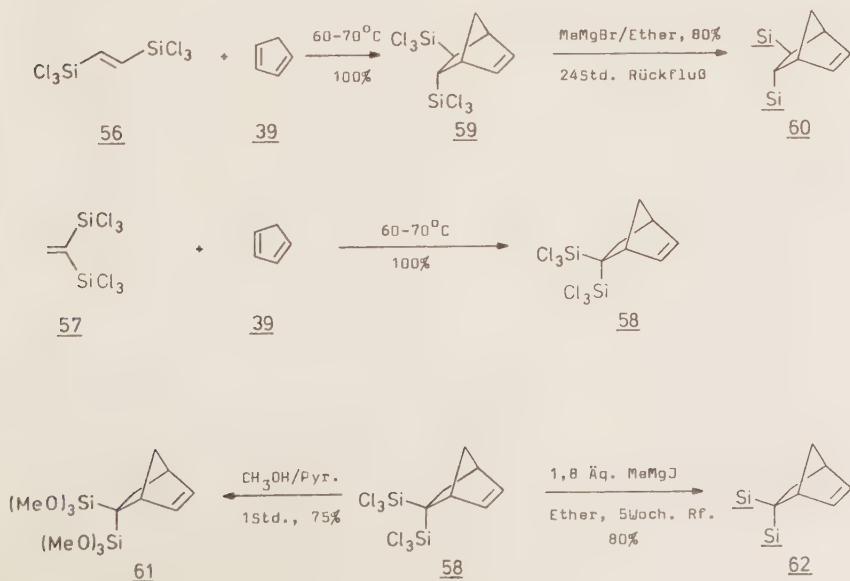
Schema 3.2.a.:



Reines 57 wurde mit Cyclopentadien quantitativ zu 5,5-Bis(trichlorsilyl)-2-norbornen 58 umgesetzt. Die übliche destillative Reinigung der rohen Diels-Alder Addukte ergab selbst im Hochvakuum nur Cyclopentadien und 57, während sich das isomere 5,6-Bis(trichlorsilyl)-2-norbornen 59 unzersetzt destillieren ließ. 58 wurde ohne Reinigung weiterverarbeitet.

Ein kritischer Reaktionsschritt der Synthese war die Methylierung von 58. Dreitägiges Sieden mit einem 1,5 fachen Überschuß an Methylmagnesiumbromid in Ether ergab nach wäßriger Aufarbeitung nur harzige Polymere, während sich die isomere Substanz 59 unter gleichen Bedingungen zu 60 umgesetzt hatte. Erst die rasch ablaufende Substitution aller Chlorliganden durch Methoxygruppen, die 5,5-Bis(trimethoxysilyl)-2-norbornen 61 ergab, machte deutlich, daß Hexamethylierung bei 58 grundsätzlich möglich sein sollte. Mit der raschen Reaktion zu 61 eröffnete sich eine Möglichkeit, den Verlauf der Methylierung gaschromatographisch zu verfolgen. (siehe Kap. 6.2.5.). Fünfwöchiges Sieden mit 1,8 Äquivalenten Methylmagnesiumjodid ergab 5,5-Bis(trimethylsilyl)-2-norbornen 62 in 80%-iger Ausbeute.

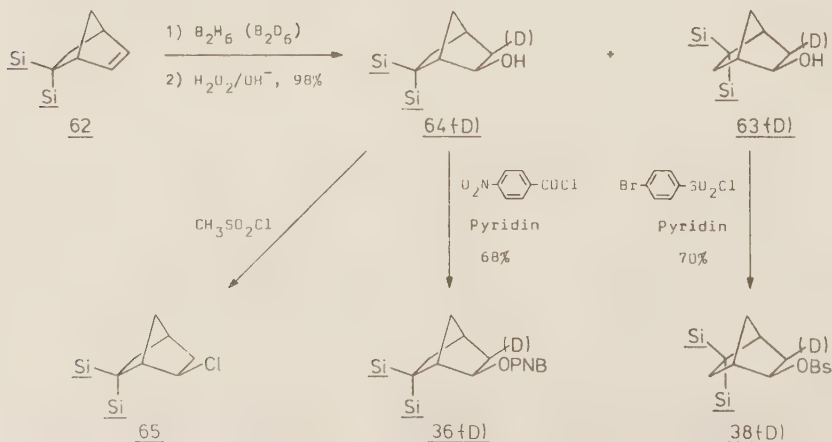
Schema 3.2.b.: (Si = $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)



5,5- und 6,6-Bis(trimethylsilyl)-exo-2-norbornanol 63 und 64 entstanden durch Hydroborierung und alkalische Peroxidoxidation im Verhältnis 63:37 in 98%-iger Ausbeute. Die analogen exo-3-D-markierten Verbindungen 63-D und 64-D erhielt man durch entsprechendes Umsetzen mit Deuteroboran. Die Trennung der Isomeren gelang mittels LPLC auf Kieselgel mit Hexan/Ether. Die Strukturzuordnung erfolgte anhand von ^1H -NMR Spektren. Als ein Unterscheidungskriterium diente die Form der Brückenkopfsignale: Beim 6,6-Isomeren 64 erscheint das 1-H bei 2,20 ppm als breites Singulett, da es keinen Kopplungspartner in exo-6-Position hat (vergl. Kap. 6.2.9). Das 4-H ist hingegen zu einem breiten Dublett von Dubletts durch Kopplungen mit dem exo-3- (5,0 Hz) und exo-5-H (4,0 Hz) aufgespalten. Die exo-3- und exo-5-Protonen zeigen außerdem eine W-Kopplung von 2,4 Hz. Bei 63 sind beide Brückenkopfsignale durch vicinale Kopplungen aufgespalten.

Die Alkohole 64 und 64-D wurden in Pyridin mit 4-Nitrobenzoylchlorid in 68%-iger Ausbeute zu 36 bzw. 36-D verestert. Versuche Sulfonsäureester aus 64 darzustellen scheiterten. Die Reaktion von Methansulfonylchlorid mit 64 nach der Methode von Brown und Peters¹⁹⁾ lieferte keinen Methansulfonylester sondern 6,6-Bis(trimethylsilyl)-exo-2-norbornylchlorid 65.

Schema 3.2.c.:



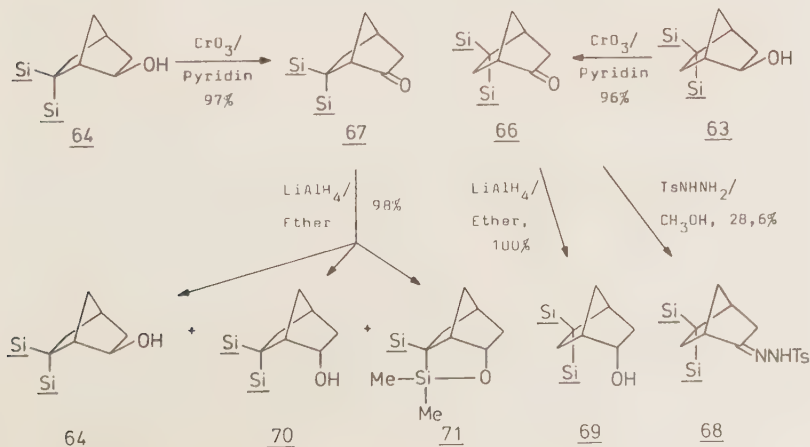
5,5-Bis(trimethylsilyl)-exo-2-norbornylbrosylat 38 und sein D-Analoges 38-D wurden nach Einwirkung von Brosylchlorid auf 63 bzw. 63-D in Pyridin/4-Dimethylaminopyridin in 70%-iger Ausbeute isoliert.

Die Oxidation von 5,5- und 6,6-Bis(trimethylsilyl)-exo-2-norbornanol 63 und 64 mit CrO_3 -Pyridinkomplex ergab in 96-97%-iger Ausbeute die entsprechenden Ketone 66 und 67.

Das 5,5-Isomere 66 reagierte mit Tosylhydrazin zu 28,6% zum Tosylhydrazon 68, während sich 67 inert verhielt. H^+ - und SiO_2 -Katalyse oder auch Variation des Lösungsmittels (Methanol, Ethanol) führten selbst nach mehrmonatigem Stehenlassen nicht zur Reaktion. Versuche, das Hydrazon darzustellen, verliefen analog. Die Photolyse von 68 in Natronlauge bzw. wäßriger Dimethoxyethan-Lösung mißlang wegen seiner schlechten Löslichkeit. Offensichtlich ist der hydrophobe Rest des Moleküls zu groß, um in hydrophilen Medien in Lösung zu gehen. Diese Eigenschaft sollte auch 6,6-Bis(trimethylsilyl)-2-norbornanontosylhydrazon haben.

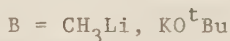
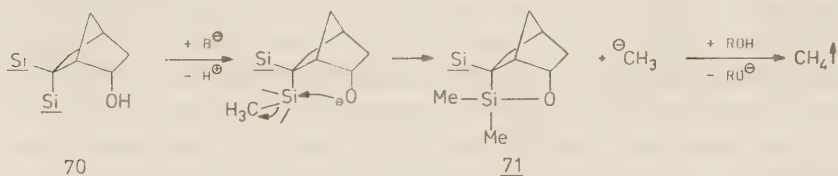
LiAlH_4 -Reduktion des Ketons 66 führte in quantitativer Ausbeute zu 5,5-Bis(trimethylsilyl)-endo-2-norbornanol 69. Den epimeren exo-Alkohol 63 fand man nicht. Im Gegensatz dazu, verlief die Reduktion von 67 mit LiAlH_4 uneinheitlich. Es entstand ein Gemisch aus 84,5% 6,6-Bis(trimethylsilyl)-endo-2-norbornanol 70, 1,5% des exo-Epimeren 64 und 14% des Ringschlußprodukts 5,5-Dimethyl-6-(trimethylsilyl)-4-oxa-5-silatricyclo[4.2.1.0^{3,7}]nonan 71.

Schema 3.2.d.:



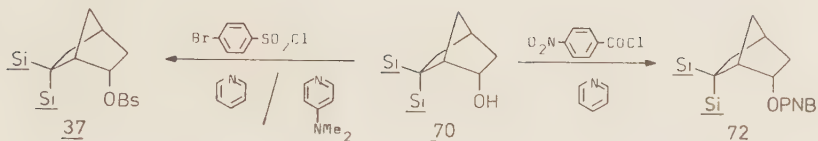
Die Bildung von 71 überraschte, da bei der Synthese des monosilylierten endo-Alkohols 47 eine Cyclisierung nicht beobachtet worden war und 47 auch nachträglich nicht cyclisiert werden konnte (6.1.16.2.). Man prüfte daher, unter welchen Konditionen der Ringschluß stattfand. Zusammenfassend läßt sich sagen: Die Si-O-Bindungsbildung erfolgt basenkatalysiert beim endo-Alkohol 70. Der Alkoholatsauerstoff greift intramolekular die endo-Trimethylsilylgruppe an und substituiert ein Methylanion, das zu Methan protoniert und als Gas frei wird (siehe auch Kap. 6.2.19. und 6.2.20.).

Schema 3.2.e.:



Die Reaktion erfolgte sowohl in aprotischen, protischen als auch ohne Lösungsmittel. Mit Kalium-tert.-butanolat oder Methyllithium lagen die Ausbeuten bei ca. 80%. Gegen Kaliumcarbonat und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan in Ethanol und letzteres auch in Toluol war 70 stabil. Offensichtlich verursacht die geminale Disilylierung im Molekül 70 eine Verdrehung, so daß die endo-Silyl- und die endo OH-Gruppe sehr eng beieinander liegen. (Mittlere Bindungslänge einer Si-O-Bindung: 163 pm.²¹⁾) Aufgrund dieser günstigen Lage und des Entropiegewinns bei der Methyleliminierung wird die normalerweise kinetisch stabile Si-C-Bindung leicht zugunsten der thermodynamisch stabileren Si-O-Bindung gespalten. Die räumliche Nähe der endo-2- und endo-6-Substituenten wird im folgenden Beispiel verdeutlicht: Der aus 6,6-Bis(trimethylsilyl)-endo-2-norbornanol 70 und 4-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin zu 33% isolierte Ester 72 zeigt im ¹H-NMR eine Besonderheit (siehe Abb. 6.2.22.). Die Trimethylsilylgruppe bei 0,025 ppm erscheint als stark verbreitertes Singulett, das auf eine gehinderte Rotation um die endo-C-6-Si-Bindung hinweist.

Schema 3.2.f.:

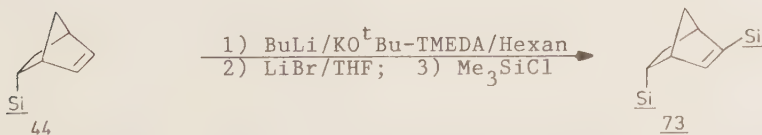


Das isogeometrische Brosylat 37 weist diese Eigenschaft nicht auf (Abb. 6.2.23.). Es ließ sich aus dem Alkohol 70 mit Brosylchlorid in Pyridin/4-Dimethylaminopyridin in 39%-iger Ausbeute synthetisieren. Ohne Zusatz der stärkeren Base 4-Dimethylaminopyridin verlief die Reaktion wesentlich langsamer.

Einige Darstellungsversuche von 5,5- und 6,6- geminal disubstituierten Trimethylsilyl-norbornylverbindungen führten nicht zum Erfolg:

- 1.) Die Umsetzung von endo-5-(Trimethylsilyl)-2-norbornen 44 mit einem kürzlich entwickelten Metallierungsreagenz²²⁾ führte nach anschließender Trimethylsilylierung regioselektiv zur Substitution in 2-Stellung.

Schema 3.2.g.:

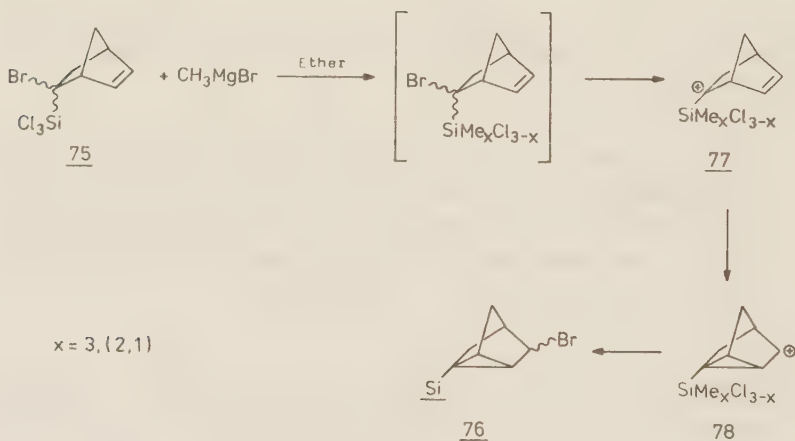


Dieses Reaktionsverhalten deutet darauf hin, daß entweder Vinylprotonen eine merklich höhere Acidität als α -Silyl-substituierte C-H-Bindungen aufweisen, oder daß der α -Silyl-Einbau wegen der Gruppenthäufung an C-5 kinetisch gehemmt ist.

- 2.) 1-Brom-1-(trichlorsilyl)ethen 74 wurde an Cyclopentadien 39 in 86%-iger Ausbeute addiert. 5-Brom-5-(trichlorsilyl)norbornen 75 entstand als Epimerengemisch. Seine

Umsetzung mit Methylmagnesiumbromid oder Methyllithium in Ether führte nicht zum erwarteten 5-Brom-5-(trimethylsilyl)norbornen, sondern lieferte ein Gemisch aus exo- und endo-5-Brom-1-(trimethylsilyl)nortricyclen 76. Für die Bildung von 76 könnte folgender Reaktionsablauf verantwortlich sein: 75 wird (teilweise) methyliert. Dadurch heterolysiert die C-5-Br-Bindung, und das resultierende Kation 77 lagert sich unter Homoallylbeteiligung in ein stabileres, tricyclisches Kation 78 um. Solange induktiv ziehende Chlorliganden am Silicium gebunden sind, erfolgt keine Heterolyse, da das entstehende 5-(Trichlorsilyl)-2-norbornen-5-ylkation destabilisiert ist. 5-(Trimethylsilyl)-2-norbornen ergibt bei der Reaktion mit N-Bromsuccinimid ebenfalls 76.²³⁾

Schema 3.2.h.:

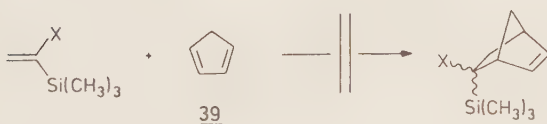


3.) Um die Dissoziation der C-5-Hal-Bindung zu unterdrücken, wurde 5-Chlor-5-(trichlorsilyl)-2-norbornen 79 aus Cyclopentadien und 1-Chlor-1-(trichlorsilyl)ethen 80 dargestellt und mit MeMgBr umgesetzt. Es resultierte ein Gemisch aus zahlreichen Produkten.

4.) Mehrere Umsetzungen α,α -disilylierter Ethylene mit Cyclopentadien 39 ergaben keine Diels-Alder Reaktion:

- a) 1,1-Bis(trimethylsilyl)ethen 81 reagierte mit 39 in einem Temperaturbereich zwischen 60°C und 190°C auch unter Druck nicht. Selbst mit sehr reaktiven Olefinen wie Tetracyanethylen erfolgte mit 81 keine Cycloaddition.
- b) Das aus 1-Brom-1-(trimethylsilyl)ethen 82 durch Grignardreaktion mit Siliciumtetrachlorid dargestellte 1-(Trichlorsilyl)-1-(trimethylsilyl)ethen 83 verhielt sich gegenüber 39 analog. Da das Diels-Alder-aktive Trichlorsilylethylen 40 im Vergleich zu 83 eine ähnliche Dienophilie haben sollte, scheint die geminale Silylsubstitution der Grund für die Reaktionsträgheit zu sein.
- c) Die Umsetzung von 83 mit 40%-iger Flußsäure ergab sterisch weniger anspruchvolles 1-(Trifluorsilyl)-1-(trimethylsilyl)ethen 84. Das Fluorid bewirkte eine Polymerisation des Diens, während die Addition an dieses ausblieb.

Schema 3.2.i.:



X = SiMe₃ (81), SiCl₃ (83), SiF₃ (84)

3.3. Synthese und Photolyse des endo-6-(Trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]heptan-2-ontosylhydrazons 11.

In der vorangegangenen Diplomarbeit wurde das Umlageungsverhalten des endo-6-(Trimethylsilyl)-2-norbornylkations untersucht. Man erzeugte es durch Photolyse des Tosylhydrazons 11 in wäßriger Natronlauge. Bei dieser photochemischen Variante²⁴⁾ der Bamford-Stevens-Reaktion²⁵⁾ entsteht $\text{C}=\text{N}-\text{N}-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ $\xrightarrow[\text{-Ts}^\ominus]{h\nu}$ $\text{C}=\text{N}=\text{N}$ steht aus dem Tosylhydrazon-Anion durch Eliminierung von Sulfinat die Diazoverbindung. Diese wird durch Wasser protoniert und liefert Gemische epimerer Diazoniumionen, die zu Carbokationen zerfallen.

Auffallend war die Tatsache, daß endo-6-(Trimethylsilyl)-2-norbornanontosylhydrazon 11 in 0,5-m Natronlauge lediglich 25% gaschromatographisch erfaßbare Kationenfolgeprodukte ergab, während das exo-Trimethylsilyl-Epimere 12 unter gleichen Bedingungen 100% lieferte. Der Photolyserückstand von 11 wurde daraufhin nach weiteren Produkten untersucht.

3.3.1. Synthese des Tosylhydrazons 11.¹⁵⁾

Durch säurekatalysierte Reaktion von endo-6-(Trimethylsilyl)-2-norbornanon 19 mit p-Toluolsulfonylhydrazin gewann man endo-6-(Trimethylsilyl)-2-norbornanontosylhydrazon 11 in 65%-iger Ausbeute.

3.3.2. Photolyse des Tosylhydrazons 11.

Die Photolyse erfolgte in 1,2-m wäßriger Natronlauge durch Bestrahlen mit UV-Licht im Duranglasringgefäß. Die flüchtigen Produktanteile wurden bei der Aufarbeitung der Photolyseelösung abgezogen. Der Rückstand wurde auf Kieselgel mit einem Ether/Hexan Lösungsmittelgemisch HPLC getrennt.

Neben einem kleinen Anteil von nichtumgesetztem 11 konnte endo-6-(Trimethylsilyl)-2-norbornanonazin 85 isoliert werden. Die Charakterisierung erfolgte aufgrund der ^1H -,

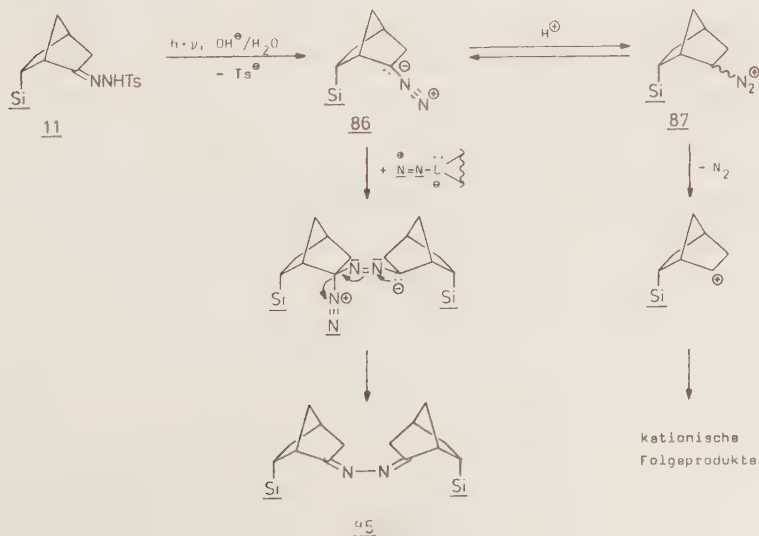
^{13}C -NMR und IR-Spektren und ist in Kapitel 6.3.1. ausführlich beschrieben. Für die Konstitution 85 sprachen: die ^{13}C -Verschiebung des C=N-Kohlenstoffs (175 ppm) und die Lage der C=N-Bande im IR (1680 cm^{-1}). Zur Absicherung wurde 85 aus endo-6-(Trimethylsilyl)-2-norbornanon 19 durch Reaktion mit Hydrazinhydrat dargestellt. NMR- und IR-Daten der synthetisierten Vergleichssubstanz stimmten mit denen des abgetrennten Photolyseprodukts überein.

3.3.3. Diskussion.

Bei der Photolyse des Tosylhydrazons 11 in alkalischer Lösung steht die generierte Diazoverbindung 86 mit den Diazoniumionen 87 im Gleichgewicht.²⁶⁾ Merkbliche Anteile an 86 dimerisieren in Konkurrenz zur Protonierung und liefern das Azin 85, wodurch die Ausbeute an Kationfolgeprodukten zurückgeht. Da beim diastereomeren exo-6-Trimethylsilyl-2-norbornanontosylhydrazon 12 dieser Effekt nicht auftritt, muß die Stellung der Silylgruppe für dieses Verhalten verantwortlich sein.

Derartige Azinbildungen sind bekannt. Kirmse hat einen Mechanismus vorgeschlagen,²⁷⁾ der in Schema 3.3. auf 86 angewendet worden ist.

Schema 3.3.: Bildung des endo-6-(Trimethylsilyl)-2-norbornanonazins 85.



3.4. Erzeugung von 6-Trimethylsilyl-2-norbornylkationen durch Solvolysen der exo-2-p-Nitrobenzoate 29 und 30 und durch Desaminierung von 31.

3.4.1. Produktanalysen

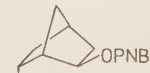
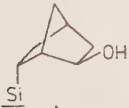
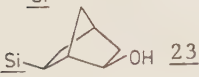
Die Produktanalysen sind Ergebnisse gaschromatographischer Untersuchungen. Die Zuordnungen erfolgten entweder durch Vergleich der Retentionszeiten mit denen authentischer Proben oder durch Isolierung der Produkte und Analyse ihrer NMR- und IR-Spektren. Bei unbekannten Verbindungen wurden zusätzlich Elementaranalysen angefertigt.

Die p-Nitrobenzoate 29 und 30 wurden in abgeschmolzenen Glasampullen als 10^{-2} molare Lösungen in 2,2,2-Trifluorethanol solvolysiert. Zur Pufferung freier Säure setzte man 2 Äquivalente 2,6-Dimethylpyridin hinzu. 29 wurde 16 Stunden bei 75°C solvolysiert, was zu 67% Produktausbeute führte. Die Solvolyse des Epimeren 30 zeigte nach 16 Std. bei 75°C keine Reaktion und nach 16 Std. bei 130°C lediglich 30% Ausbeute.

Das Amin 31 wurde in Form seines Hydrochlorids als 0,06 molare wäßrige Lösung mit 11 Äquivalenten Natriumnitrit in einem pH-Intervall von 3,5-3,8 ca. 20 Stunden desaminiert. Es ergab eine hohe Produktausbeute von 87%.

Auffallend ist der in beiden Lösungsmitteln sehr hohe Anteil des Eliminierungsprodukts 17. Im schwach nucleophilen Trifluorethanol treten Substitutionsprodukte in den Hintergrund. Aber auch im stärker nucleophilen Wasser ist die 42%-ige Ausbeute an Alkoholen im Vergleich zu analogen Reaktionen des unsubstituierten Stammsystems gering (vergl. Tabelle 3.4.1.b.). Interessant ist das große Verhältnis von 23/45 (14:1) und die Tatsache, daß der zu 88 epimere endo-6-(Trimethylsilyl)-2-norbornyltrifluorethylether 89 nicht gefunden wurde. Die Desaminierung von 31 lieferte einen 16 mal kleineren Anteil an Nortricyclen 15 als die Solvolysen der Ester 29 und 30.

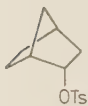
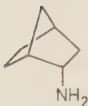
Tabelle 3.4.1.a.: Produkte der Solvolysen der exo-2-p-Nitrobenzoate 29 und 30 in 2,2,2-Trifluorethanol und der Desaminierung von 31 in Wasser. (alle Werte in Mol-%)

Probe	 <u>29</u>	 <u>30</u>	 <u>31</u>
	<u>15</u> 19,7	15,9	1,1
	<u>16</u> -	-	1,3
 <u>Si</u>	<u>17</u> 74,0	78,5	56
 <u>Si</u> <u>OR</u> <u>88</u>	6,3	5,6	-
 <u>Si</u> <u>OH</u> <u>45</u>	-	-	2,8
 <u>Si</u> <u>OH</u> <u>23</u>	-	-	39
Ausbeute	67	29	87

R = CH₂CF₃, Si = Si(CH₃)₃

Zusätzlich wurde bei den Solvolysen Me₃SiOCH₂CF₃ gefunden.

Tabelle 3.4.1.b.: Solvolysen und Desaminierungen der exo- und endo-2-Norbornyltosylate und -amine 90 - 93 als Vergleich.

Reaktant	 <u>94</u>	 <u>10</u>	 <u>15</u>	 <u>95</u>
 <u>90</u> ^{a)}	94	0,5	5,5	-
 <u>91</u> ^{a)}	93	-	7	-
 <u>92</u> ^{b)}	99,9	-	-	0,1
 <u>93</u> ^{b)}	89,9	-	-	10,2

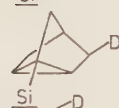
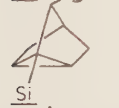
a) Die Tosylate 90 und 91 wurden in 70-Vol.-%-igem Dioxan solvolysiert.⁹⁾

b) Die Amine 92 und 93 wurden in Wasser bei pH 3,5 mit HNO₂ desaminiert. Nebenprodukte unbekannter Herkunft sind unberücksichtigt. Bei Desaminierung markierter Edukte zeigte 94 eine gleichmäßige Deuterium-Verteilung auf C-1 und C-2.²⁸⁾

3.4.2. D-Verteilungen

Zur Untersuchung des Umlagerungsverhaltens der kationischen Zwischenstufen wurden endo- und exo-6-(Trimethylsilyl)-exo-3-deuterobicyclo[2.2.1]heptan-exo-2-yl-4-nitrobenzoate 29-D und 30-D in präparativem Maßstab solvolysiert. Die Produkte wurden durch PGC-getrennt. Ihre ¹³C-NMR- und ¹H-NMR-Spektren gaben Aufschluß über die Deuteriumverteilung. Die Spektrenanalysen sind in den Kapiteln 6.4.2.3. und 6.4.3.2. ausführlich beschrieben.

Tabelle 3.4.2.: D-Verteilungen der Solvolyseprodukte der endo- und exo-6-(Trimethylsilyl)-exo-3-deutero-exo-2-norbornyl-p-nitrobenzoate.

Reaktant	 <u>29-D</u>	 <u>30-D</u> ^{*)}	
	<u>15-3-D</u>	100%	
	<u>17-3'-D</u>	72%	82%
	<u>17-3-D</u>	23%	0%
	<u>17-7-D</u>	5%	18%
	<u>88-3x-D</u>	62%	
	<u>88-3n-D</u>	28%	
	<u>88-7s-D</u>	10%	

R = CH₂CF₃, Si = Si(CH₃)₃

*) Wegen der geringen Ausbeute mußte auf die Isolierung des exo-6-(Trimethylsilyl)-2-norbornyltrifluorethylethers 88 zur Bestimmung der D-Verteilung verzichtet werden.

1. Produkte des exo-6-(Trimethylsilyl)-Eduktes 29-D:

Deuterium ist im Eliminierungsprodukt 17-D auf sämtliche Positionen der drei Methylenbrücken verteilt: Zu 72% ist es in 3'(5')-, zu 23% in 3(5)- und zu 5% in 7-Position lokalisiert. Auch das Substitutionsprodukt 88-D zeigt

eine Deuteriumverteilung: Mit 62% findet man es hauptsächlich in Ausgangsstellung (exo-3), zu 28% steht es in endo-3- und zu 10% in syn-7-Position. In 15-D ist und Deuterium nur an den äquivalenten Methylenbrücken lokalisiert.

2. Produkt des endo-6-(Trimethylsilyl)-Eduktes 30-D:

1-Trimethylsilylnortricyclen 17-D zeigt eine D-Verteilung von 3'(5'):7 = 82:18.

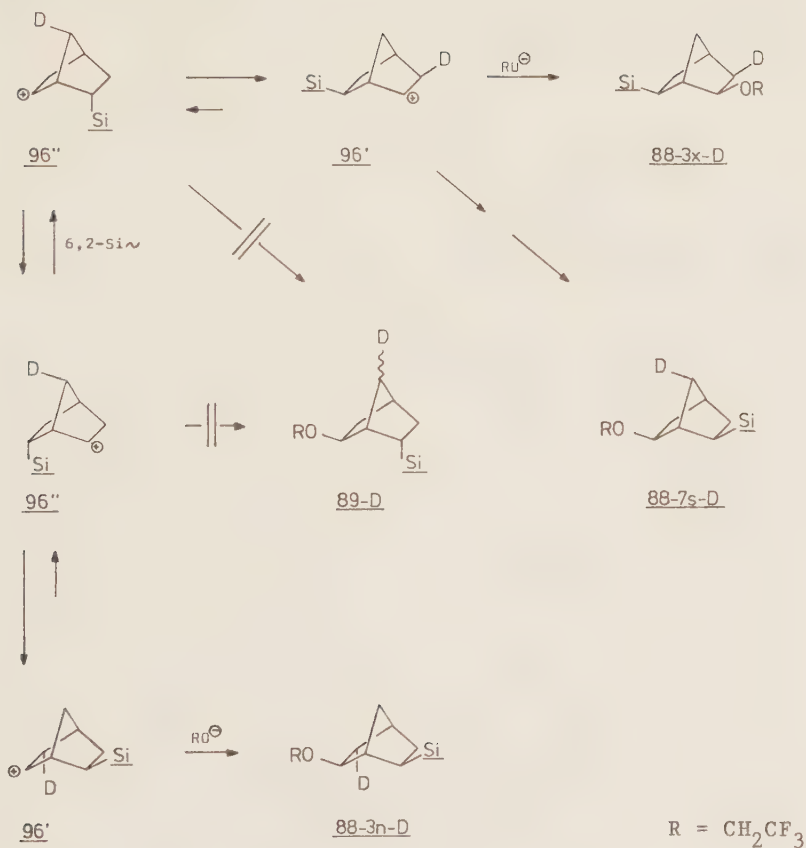
Beide Solvolysen liefen im Rahmen der NMR-Fehlergrenzen ohne Verlust von Deuterium ab.

3.4.3. Diskussion

Die Solvolysen der exo- und endo-6-Trimethylsilyl-exo-2-norbornyl-p-nitrobenzoate 29 und 30 ergeben ähnliche Produktzusammensetzungen. Aus 29 und 30 werden Zwischenstufen gebildet, die über eine Folge von 6,2-Wasserstoff- und 6,1-Silylverschiebungen miteinander verknüpft sind. In Konkurrenz zu den Umlagerungen finden Solvens-unterstützte Abfangprozesse statt. Dies führt zu Deuteriumverteilungen in 17-D und 88-D, wobei mit zunehmender Länge des Reaktionsweges die Anteile an den jeweiligen Isotopomeren abnehmen (Schema 3.4.3.b. auf S. 30). Sowohl exo- als auch endo-Silyl-Reaktanten bildeten weitaus mehr exo-6- (23 oder 88) als endo-6-Silyl-Substitutionsprodukte (45). Das Verhältnis 23/45 von 14:1 und das Fehlen des zu 88 epimeren Trifluorethylethers 89 schließen äquilibrierende, klassische Ionen 96' $\rightleftharpoons$ 96'' als produktbestimmend aus, da das große 88/89-Verhältnis in Diskrepanz zur Deuteriumverteilung in 88-D steht.^{*)} Merkliche Anteile eines klassischen endo-6-Silyl-2-norbornylkations 96'' müßten am Reaktionsgeschehen beteiligt sein, da nur aus dieser Zwischenstufe durch 6,2-Silylverschiebung und folgende Wagner-Meerwein Umlagerung der Ether 88-3n-D entstehen kann; man findet jedoch keine Produkte von 96'' (vergl. Schema 3.4.3.a.).

*) Dies gilt unter der Voraussetzung, daß ein Nucleophil mit 96'' ebenso gut rekombiniert wie mit 96'.

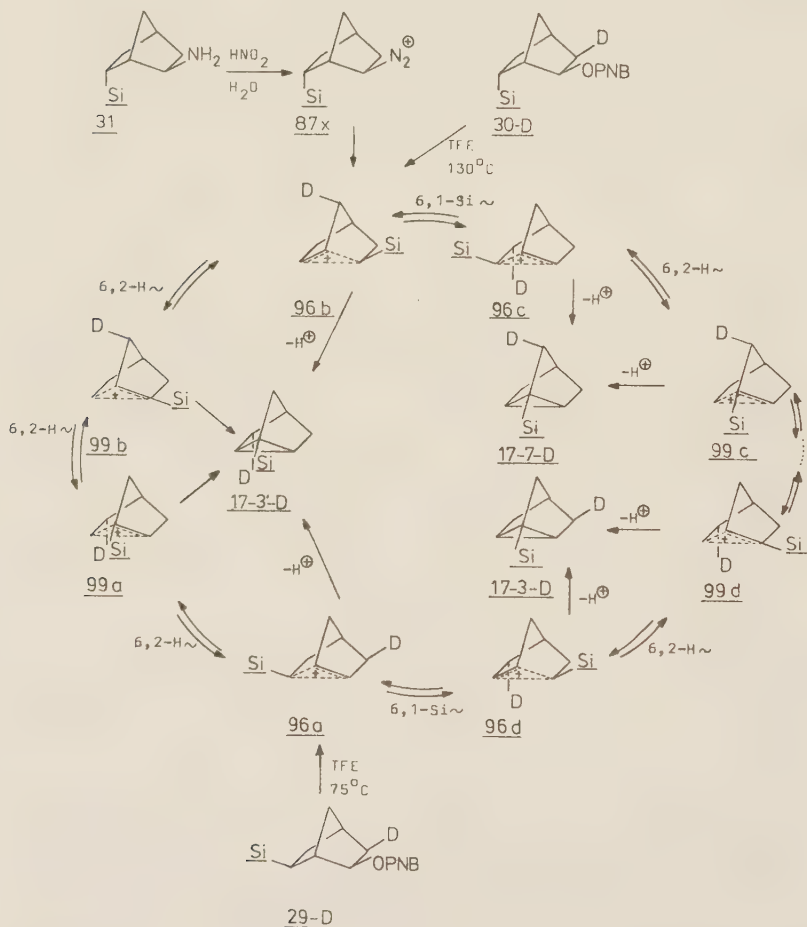
Schema 3.4.3.a.



Mit Hilfe eines unsymmetrisch verbrückten Kations 96 kann man die Produktzusammensetzungen und D-Verteilungen in Einklang bringen. 96 kann eine vergleichbare C-2-C-1-C-6-Si-Geometrie haben wie das berechnete trans-senkrechte 3-Silyl-1-propylkation 97.²⁹⁾

Schema 3.4.3.b.: Umlagerungen der aus exo-2-substituierten Vorläufern erzeugten 6-Trimethylsilyl-2-norbornylkationen.

OPNB = $\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$, 31: D = H



Produkte:

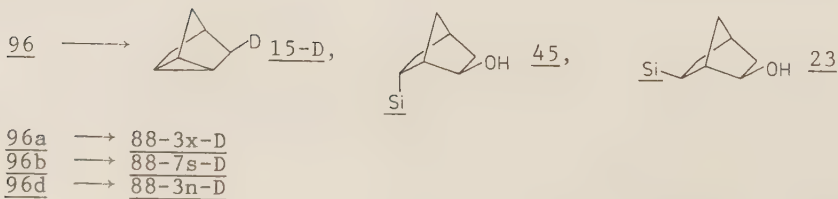
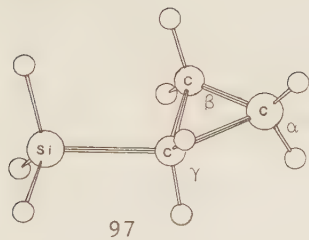
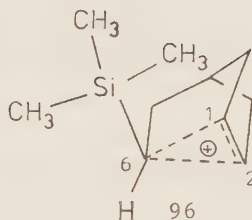


Abb. 3.4.:



6-31G* SCF optimierte Struktur des
trans-senkr. 3-Silyl-1-propylkations *)



vermutete Struktur des 6-Tri-
methylsilyl-2-norbornylkations

Der Vergleich der Bindungslängen der stabilsten Formen des 3-Silyl-1-propyl- mit denen des 1-Propylkations zeigt, daß die $C_\alpha-C_\gamma$ -Bindung in 97 um 43 pm kürzer ist als in 98. Überträgt man die geometrischen Proportionen von 97 auf das 6-Silyl-substituierte 2-Norbornylkation 96,^{**))} so läßt sich die ausgeprägte Tendenz der 6,1-Silyl-Verschiebung und die

*) Ab initio (6-31GAUSSIAN) errechnete Molekülparameter von 97:²⁹⁾

Form	$C_\alpha-C_\gamma$	$C_\alpha-C_\beta$	$C_\beta-C_\gamma$	H- C_β -H	H- C_β	Stab.-energie
tra-senkr	182pm	140pm	167pm	115°	107pm	10,0 kcal/mol
eckensil	190pm	137pm	190pm	117°	107pm	4,4 kcal/mol
kantensil	168pm	149pm	149pm	117°	107pm	3,2 kcal/mol

6-31G errechnete Molekülparameter des 1-Propylkations 98:²⁹⁾

Form	$C_\alpha-C_\gamma$	$C_\alpha-C_\beta$	$C_\beta-C_\gamma$	H- C_β -H	H- C_β	Stab.-energie
tra-senkr	225pm	141pm	166pm	113°	108pm	0,0 kcal/mol
eckenpro	188pm	138pm	188pm	117°	107pm	-0,7 kcal/mol
kantenpro	181pm	149pm	149pm	118°	107pm	-10,3 kcal/mol
Cycloprop	151pm	151pm	151pm	115°	109pm ³⁰⁾	
Nortricyc	151pm	151pm	151pm		111pm ³¹⁾	

Die Stabilisierungsenergien sind relativ zur trans-senkrechten Geometrie des 1-Propylkations angegeben worden.

**) Ein Vergleich zwischen dem 2-Norbornylkation 5 und dem 1-Propylkation 98 sollte aufgrund der sehr ähnlichen Geometrien des Nortricyclen- und Cyclopropandreirings gerechtfertigt sein. Bei Trimethylsilyl-Substitution sollten die Verhältnisse zwischen Mono- und Bicyclus ebenfalls ähnlich sein.

Neigung zur Bildung der Tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptane durch die Verkürzung der C-1-C-6- und C-2-C-6-Bindung in 96 relativ zum 2-Norbornylkation 5 erklären. Die Umwandlung der Zwischenstufe 96 zum Ringschlußprodukt ist mit einer weitaus geringeren Atombewegung als beim unsubstituierten 2-Norbornylkation 5 verbunden.

Eine ungleiche Ladungsverteilung im C-2-C-6-C-1-Si Fragment von 96 kann die Ursache für die überwiegende Bildung der exo-6-Silyl-konfigurierten Oxyverbindungen 88 bzw. 23 sein. Wäre C-2 positiver als C-1, so wird sich ein Nucleophil aufgrund einer stärkeren Coulomb-Wechselwirkung bevorzugt an C-2 und weniger an C-1 anlagern. Die Koordination an C-2 führt zu einem exo-6-Trimethylsilyl-exo-2-norbornyladdukt, die an C-1 zum endo-6 Epimeren. Die Berechnungen der Mulliken-Ladungsverteilung der trans-senkrechten Anordnung des 3-Silyl-1-propylkations 97 ergaben eine größere positive Ladungsdichte an C_α als an C_β.²⁹⁾ Dies stimmt mit dem erstellten Modell für das silylsubstituierte Norbornylsystem überein.

Nortricyclen 15 wird nicht durch eine synchrone Homofragmentierung gebildet, wie das für 1,3-Desoxysilylierungsprozesse im Cyclohexylsystem angenommen wurde,³²⁾ sondern ist mit hoher Wahrscheinlichkeit ein Folgeprodukt kationischer Zwischenstufen. Näheres hierzu siehe Kap. 3.5.2..

Die Beschleunigung der Solvolyse von 29 gegenüber 30 resultiert aus einer Beteiligung der W-förmig angeordneten γ-Silylbindung bei der Heterolyse der C-2-OR-Bindung in 29. Shiner beobachtete bei den Solvolysen der cis- und trans-3-(Trimethylsilyl)cyclohexylbrosylate, daß das W-konformierte cis-Isomere ebenfalls deutlich rascher solvolysierte (in Trifluorethanol 88 mal rascher) als das sichel-konfigurierte trans-Isomere.³²⁾

3.5. Erzeugung von 6-Trimethylsilyl-2-norbornylkationen durch Solvolysen der endo-2-p-Brombenzolsulfonate 32 und 34 und durch Desaminierungen von 33 und 35.

3.5.1. Produktanalysen

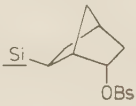
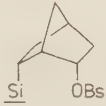
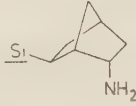
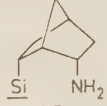
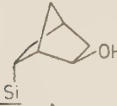
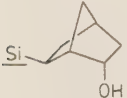
Die Brosylate 32 und 34 wurden in abgeschmolzenen Glasampullen als 10^{-2} molare Lösungen in 2,2,2-Trifluorethanol 16 Stunden bei 75°C solvolysiert. Zur Pufferung freierwender Säure setzte man 2 Äquivalente 2,6-Dimethylpyridin hinzu.

Das Amin 33 wurde in Form seines Hydrochlorids als 0,02 molare wäßrige Lösung mit 5 Äquivalenten Natriumnitrit in einem pH-Bereich zwischen 3,5-3,8 5 Tage desaminiert. Die Ausbeute an Produkten betrug 45%. 0,04 Mol des isomerenamins 35 wurden in Wasser mit 1,5 Äquivalenten Natriumnitrit bei gleichem pH-Wert 20 Stunden umgesetzt. Die 51%-ige Ausbeute stellt wegen des geringen Nitritüberschusses einen Minimalwert dar. Die Verwendung von größeren HNO_2 -Mengen führte zu Sekundärreaktionen des Produkts 16.

Die Solvolyse des Brosylats 34 lieferte eine ähnliche Produktverteilung wie die Desaminierung von 35.*) Aus den Edukten 32 und 33 entstanden ähnlich große Anteile der Substitutionsprodukte 88 bzw. 23+21. Verglichen mit den Solvolysen der Ester 29 und 30, welche die Abgangsgruppe in exo-Stellung tragen, haben sich die Anteile an Trifluorethylether 88 etwa verdoppelt. Gegenüber der Desaminierung des endo-6-(Trimethylsilyl)-exo-2-norbornylamins 31 entstanden aus den endo-2-yl-Aminen 33 und 35 3-4 mal weniger Alkohole. 33 lieferte zusätzlich endo-Alkohol mit der Konfiguration des Ausgangsmaterials 21, wobei 23 und 21 im Verhältnis 1,6:1 vorlagen. Die endo-Stellung der Abgangsgruppe bewirkte im Vergleich zu den exo-2-substituierten Edukten 29, 30 und 31 keine Zunahme der Bildung von endo-6-Silyl-substituierten Oxyverbindungen (z. B. 89, 45).

*) In diesem und dem folgenden Absatz werden jeweils Produktverteilungen verglichen, bei denen Norpinen ausgeklammert worden ist.

Tabelle 3.5.1.: Produkte der Solvolysen der endo-2-substituierten 4-Brombenzolsulfonate 32 und 34 in 2,2,2-Trifluor-ethanol und der Desaminierungen der endo-2-yl-Amine 33 und 35 in Wasser. (alle Werte in Mol-%)

Probe	 <u>32</u>	 <u>34</u>	 <u>33</u>	 <u>35</u>
	<u>15</u> 50	6,5 (46) ^{*)}	25 (27)	10,5 (54)
	<u>16</u> -	85,9 (-)	8 (-)	80,6 (-)
 <u>Si</u>	<u>17</u> 37	6,0 (43)	54 (59)	7,3 (38)
 <u>Si</u>	<u>88</u> 13	1,6 (11)	-	-
 <u>Si</u>	<u>45</u> -	-	-	<0,2 (<1)
 <u>Si</u>	<u>23</u> -	-	8 (9)	1,4 (7)
 <u>Si</u>	<u>21</u> -	-	5 (5)	-
Ausbeute	70	83	45	51

R = CH₂CF₃, Si = Si(CH₃)₃

Zusätzlich wurde bei den Solvolysen Me₃SiOCH₂CF₃ gefunden, bei den Desaminierungen von 35 gelegentlich auch ein kleiner Anteil (ca. 1 Mol-%) endo-6-(Trimethylsilyl)-endo-2-norbornanol 47.

*) Werte in Klammern: 15 + 17 + 88 + 45 + 23 + 21 = 100%.

Die Bildung von Nortricyclen 15 und 1-Trimethylsilylnortricyclen 17 verlief uneinheitlich. Während aus 32, 34 und 35 mehr desilylierte Substanzen entstanden, kehrten sich die Verhältnisse bei 33 um. Die Summe der Anteile für 15 und 17 blieb für alle Reaktionen etwa konstant.

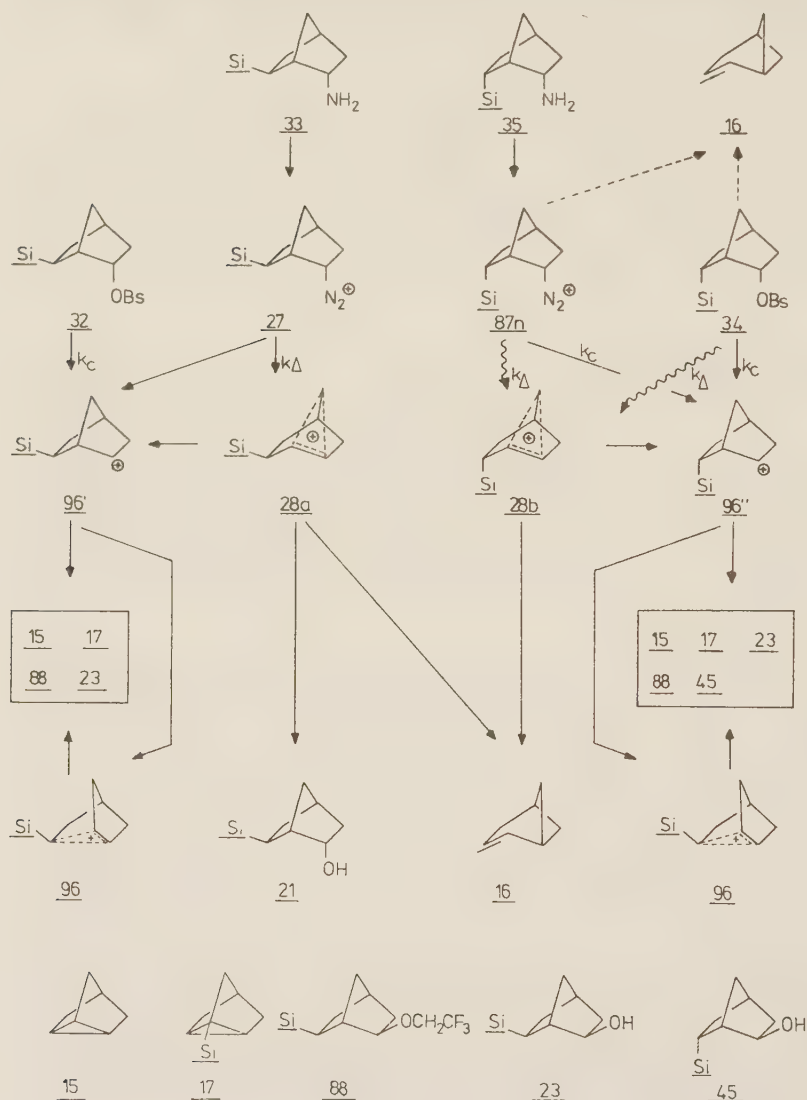
Die überwiegende Bildung von Norpinen 16 aus U-konfigurierten Reaktanten ist besonders charakteristisch. Die Solvolyse von 34 und die Desaminierung von 35 unterscheiden sich in diesem Punkt wenig und führten zu ähnlich großen Anteilen an 16. Auch das endo-Sichel-konfigurierte³³⁾ Amin 33 ergab kleine Mengen dieser Substanz.

3.5.2. Diskussion

Die Solvolyse des Brosylats 32 führt zu dem klassischen Kation 96'. Es kann entweder durch Angriff des Lösungsmittels zu Nortricyclen 15, 1-Trimethylsilylnortricyclen 17 und exo-6-(Trimethylsilyl)-exo-2-norbornyltrifluorethylether 88 reagieren oder in das 6-verbrückte 2-Norbornylkation 96 übergehen. Aus 96 können die gleichen Produkte resultieren wie aus 96'.

Das exo-Silyl-Amin 33 wird durch Umsetzung mit salpetriger Säure in das endo-Diazoniumion 27 überführt. Die Abspaltung von Stickstoff erzeugt teilweise das 7-verbrückte Norpinylkation 28a. Norpinen 16 und der endo-Alkohol 21 werden als Folgeprodukte dieser Zwischenstufe angesehen. 21 entsteht aus 28a durch Rekombination mit einem Hydroxidion, 16 durch β -Eliminierung der Trimethylsilylgruppe. Da die Produkte 15, 17 und 23 nicht unmittelbar aus dem 7-verbrückten Kation 28a entstehen können, muß entweder bei der Dediazonierung von 27 das klassische Ion 96' direkt generiert werden oder 96' durch Umlagerung von 28a entstehen. Die Produkte 15, 17 und 23 können in Analogie zur Solvolyse von 32 direkt aus 96' oder auf dem Umweg über das verbrückte Ion 96 entstehen.

Schema 3.5.2.a.: Umlagerungen der aus endo-2-substituierten Vorläufern erzeugten 6-Trimethylsilyl-2-norbornylkationen.



~~~~~  $\hat{=}$  kationischer Mechanismus  
 - - - - -  $\hat{=}$  synchroner Mechanismus

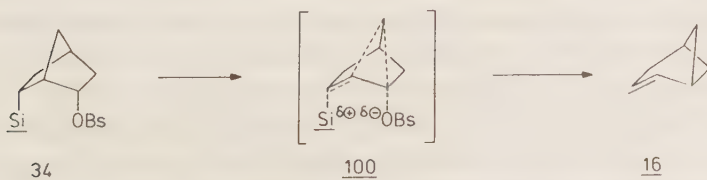
Die Reaktionen der U-konfigurierten Moleküle 34 und 35 sind nicht so einfach zu deuten wie die von 32 und 33. Die überwiegende Bildung von Norpinen kann mit den beiden folgenden Modellen erklärt werden:

1. Bildung von Norpinen 16 durch eine Synchronreaktion:

Das durch die Desaminierung von 35 generierte endo-Diazoniumion 87n spaltet durch Angriffe des Solvens in einem Schritt Stickstoff und die Trimethylsilylgruppe ab. Dabei verschiebt sich die C-1-C-7-Bindung nach C-2 unter Ausbildung einer Doppelbindung. Aus dem Brosylat 34 entsteht in einem analogen Prozeß 16. Als Nebenreaktion wird aus 34 bzw. 87n das klassische Ion 96" generiert. Dies kann durch Angriffe des Lösungsmittels zu den Produkten Nortricyclen 15, 1-Trimethylsilylnortriyclen 17 und, je nach Art des Lösungsmittels, zu exo-6-(Trimethylsilyl)-exo-2-norbornyltrifluorethylether 88 oder endo- und exo-6-(Trimethylsilyl)-exo-2-norbornanol 45 und 23 reagieren. Unter Geometrieänderung kann sich 96" aber auch zum 6-verbrückten 2-Norbornylkation 96 stabilisieren, aus dem ebenfalls die Verbindungen 15, 17, 88, 45 und 21 resultieren können.

Die für Ester-Solvolysen außergewöhnliche Ringkontraktion, die das Brosylat 34 erfährt, wird mit einer günstigen Dipol-Wechselwirkung des positiv polarisierten Siliciums mit dem negativ polarisierten Sulfonat-Sauerstoff im Übergangszustand 100 der Synchronreaktion erklärt. Die leicht verminderte Ausbeute an Norpinen bei der Desaminierung von 35 im Vergleich zur Solvolyse von 34 wird als eine Folge des Fehlens einer entsprechenden Wechselwirkung im Diazoniumion 87n angesehen.

Schema 3.5.2.b.:



2. Bildung von Norpinen 16 aus kationischen Zwischenstufen:

Die räumliche Nähe der endo-6 und endo-2-Gruppen in 34 und 87n führt, im Vergleich zu den exo-Epimeren 32 und 27, zu einer Vergrößerung des C-7-C-1-C-2-O(N)-Interplanarwinkels, wodurch eine effektive Nachbargruppenbeteiligung von C-7 bei der Ionisierung von C-2 ermöglicht wird. Ein 7-verbrückter Übergangszustand, der zum Kation 28b führt, wird (im Vergleich zur analogen Bildung von 28a aus 27) begünstigt. Das nichtklassische Ion 28b erfährt eine  $\beta$ -Silyl-Stabilisierung aufgrund der antiperiplanaren Anordnung der Si-C-6- zur C-1-C-7-Bindung. Dies führt zur überwiegenden Bildung des  $\beta$ -Eliminierungsprodukts Norpinen und nicht - wie bei 28a - zu endo-Oxyverbindungen mit der Konfiguration des Ausgangsmaterials.

Weitere Produkte leiten sich, wie unter 1. beschrieben, vom klassischen Ion 96" oder vom 6-verbrückten 2-Norbornylkation 96 ab.

Vergleicht man die Ergebnisse aus den Kapiteln 3.4. und 3.5., so sieht man, daß die größten Anteile an Nortricyclen aus Vorstufen mit einer Abgangsgruppe in endo-2-Position entstehen.<sup>\*)</sup> 33 und 35 bilden die klassischen Ionen 96' bzw. 96", während 29, 30 und 31 verbrückte Ionen generieren. Die Annahme, daß sich 15 durch eine synchrone Homofragmentierung bildet,<sup>32)</sup> wird somit nicht unterstützt. Dieser Reaktionsweg sollte sich bei der Sololyse des W-konfigurierten Esters 29 deutlich bemerkbar machen und zu den größten Nortricyclenausbeuten unter den Edukten 29 - 35 führen.

Da 96' und 96" im Vergleich zu 96 höhere Energieinhalte haben, sind sie in der Lage, energetisch aufwendigere Prozesse durchzuführen. Weil die klassischen Ionen zu höheren Anteilen an Nortricyclen führen, wobei die Bildung von 15 zu Lasten von 17 erfolgt, könnte die Desilylierung ein energetisch anspruchsvollerer Vorgang als die Deprotonierung sein.

Die bevorzugte Bildung exo-6-Silyl-substituierter Oxyverbindungen 88 und 23 kann auf dieselbe Ursache, die auf S.

---

\*) Es werden jeweils Produktverteilungen verglichen, bei denen Norpinen ausgeklammert worden ist.

32 diskutiert wurde, zurückzuführen sein: Das aus den klassischen Ionen 96' und 96'' entstandene, unsymmetrisch verbrückte Ion 96 erfährt einen selektiven exo-Angriff an C-2.

### 3.5.3. Vergleichssysteme

Norbornyl-Norpinyln-Umlagerungen sind bekannt. Kirmse fand, daß endo-2-Norbornyldiazoniumionen kleine Anteile an endo-2-Norbornanolen liefern.<sup>28)</sup> (vergl. S. 26) Ein endoselektives 7-verbrücktes Kation wurde als Vorstufe postuliert. Das Ausbleiben von Norpinylnprodukten begründete man mit einer 19 kcal/mol<sup>34)</sup> höheren Ringspannung des Norpinans gegenüber des Norbornans. Dies führt zu einer unsymmetrischen Elektronenverteilung im Norpinylnkation und zur bevorzugten Bildung von endo-2-Norbornylderivaten. Bei Solvolysen von endo-2-Norbornylestern findet man in der Regel kaum Folgeprodukte von Norpinylnkationen,<sup>35)</sup> da Ester energieärmere Vorstufen als Diazoniumionen sind und die 7-verbrückten Übergangszustände erst spät erreichen können.

Induktiv stabilisierende Alkylgruppen am Norbornylsystem führen in der Reihenfolge 1-Methyl, 1,exo-3-Dimethyl und 1,7,7-Trimethyl zu steigenden Anteilen an Norpinylnprodukten.<sup>36,37)</sup> Kräftigere Donoren an C-1, wie NH<sub>2</sub> oder NHCOR bewirken sogar, daß die Ringverengung zur Hauptreaktion wird. Je nach Art des Substituenten kann sie synchron oder kationisch ablaufen. Mit resonanzstabilisierenden Gruppen (Phenyl, Allyl, usw.) war der Effekt deutlich schwächer.

Eine Ringkontraktion, bei der ebenfalls eine Trimethylsilylgruppe abgespalten wird, wurde am 6-Trimethylsilylbicyclo[2.2.2]oct-2-ylkation beobachtet. Bicyclo[3.2.1]octene erhielt man dabei in hohen Ausbeuten.<sup>38)</sup>

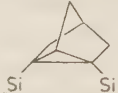
Die Stabilisierung von Carbokationen durch  $\beta$ -Silylgruppen ist überwiegend hyperkonjugativer Natur. Eine antiperiplanare Anordnung der Trimethylsilylgruppe und des vakanten p-Orbitals bietet eine maximale Stabilität; eine synklinale Geometrie ist weniger günstig. Der induktive Stabilisierungs-Beitrag ist vergleichsweise gering.<sup>39,40)</sup>

### 3.6. Solvolyse des 6,6-Bis(trimethylsilyl)-exo-2-norbornyl-p-nitrobenzoats 36 in Trifluorethanol.

#### 3.6.1. Produktanalyse

Das p-Nitrobenzoat 36 wurde in abgeschmolzenen Glasampullen als  $10^{-2}$  molare Lösungen in 2,2,2-Trifluorethanol (TFE) 16 Stunden bei 75°C solvolysiert.\*) Zur Pufferung freiwerdender 4-Nitrobenzoesäure setzte man unterschiedliche Mengen 2,6-Dimethylpyridin zu. Man prüfte auch die Auswirkung eines 7 fachen Überschusses der stärkeren Base 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan auf die Produktbildung.

Tabelle 3.6.1.: Produkte der Solvolysen des 6,6-Bis(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]heptan-exo-2-yl-4-nitrobenzoats in 2,2,2-Trifluorethanol bei 75°C. (alle Werte in Mol-%)

| Lutidin-<br>äquival. | <br><u>Si</u><br><u>17</u> | <br><u>Si</u> <u>Si</u><br><u>101</u> | <br><u>Si</u> <u>OR</u><br><u>88</u> | Ausbeute |
|----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| 2                    | 62                                                                                                          | 38                                                                                                                     | -                                                                                                                     | 86       |
| 4                    | 57                                                                                                          | 43                                                                                                                     | -                                                                                                                     |          |
| 0,625 <sup>a)</sup>  | 90                                                                                                          | 2,4                                                                                                                    | 7,0                                                                                                                   |          |

R = CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, Si = Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

a) Ein nicht identifizierter Stoff entstand in Spuren.

Zusätzlich wurde Me<sub>3</sub>SiOCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> gefunden.

Das Hauptprodukt der Solvolysen von 36 war unter allen Bedingungen 1-Trimethylsilylnortricyclen 17. Mit zunehmender Basenkonzentration nahm es zugunsten von 1,2-Bis(trimethylsilyl)nortricyclen 101 um 5% ab. Ein großer Überschuß an 1,4-

\*) Die Methanolyse von 36 führte nicht zu Kationen, sondern bewirkte eine O-Acylspaltung, durch die 6,6-Bis(trimethylsilyl)-exo-2-norbornanol 64 freigesetzt wurde. Lösungsmittel mit ähnlichen nucleophilen Eigenschaften (z. B. Wasser) dürften somit für Solvolysen von 36 ungeeignet sein.

Diazabicyclo[2.2.2]octan verstärkte diesen Trend jedoch nicht. Die Verwendung geringerer Lutidinzusätze führte hingegen zu einer erheblichen Änderung der Produktverteilung. Mit 0,625 Äquivalenten Lutidin konnte man 101 nur als Nebenprodukt nachweisen. Zusätzlich entstand der Trifluorethylether 88. Bei zu kleinen pH-Werten laufen wahrscheinlich Sekundärreaktionen ab, die zu Produktzusammensetzungen führen, aus denen keine Rückschlüsse über die reaktiven Zwischenstufen gezogen werden können. Um die Stabilität der Produkte "unter Solvolysebedingungen" zu überprüfen, wurde 1,2-Bis(trimethylsilyl)nortricyclen 101 mit einer äquivalenten Menge 4-Nitrobenzoesäure und 2 Äquivalenten Lutidin in Trifluorethanol 16 Stunden bei 75°C gerührt. Man fand neben 97,4% 101 lediglich 2,7% 17. Bei Verwendung von 2 Äquivalenten Lutidin läuft die Solvolyse von 36 ohne unerwünschte Sekundärreaktionen ab. Die ungepufferte Umsetzung von 101 mit einer katalytischen Menge 4-Nitrobenzoesäure in TFE ergab dagegen quantitativ Norbornyltrifluorethylether 102 und demonstriert die Notwendigkeit des Basenzusatzes.

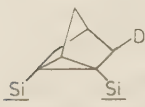
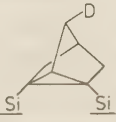
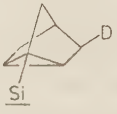
Aus der Umsetzung von 6,6-Bis(trimethylsilyl)-exo-2-norbornanol 64 unter Solvolysebedingungen ging der Alkohol unverändert hervor.

### 3.6.2. D-Verteilung

Zur Untersuchung des Umlagerungsverhaltens der kationischen Zwischenstufen wurde 6,6-Bis(trimethylsilyl)-exo-3-deutrobicyclo[2.2.1]heptan-exo-2-yl-4-nitrobenzoat 36-D in präparativem Maßstab solvolysiert. Die Produkte wurden durch PGC getrennt. Ihre  $^{13}\text{C}$ -NMR- und  $^1\text{H}$ -NMR Spektren gaben Aufschluß über die Deuteriumverteilung. (siehe Kap. 6.4.6.3.).

Im 1,2-Bis(trimethylsilyl)nortricyclen 101-D war Deuterium zu 50% in 5- und zu 50% in 3(7)-Position lokalisiert. 1-(Trimethylsilyl)nortricyclen 17-D zeigte eine D-Verteilung auf sämtliche Positionen der drei Methylenbrücken: Zu 24% war es in 7-, zu 24% in 3(5)- und zu 52% in 3'(5')-Position zu finden. Der Deuterierungsgrad beider Produkte lag bei 90%, was im Rahmen der NMR-Fehlergrenzen bedeutet, daß die Solvolyse ohne wesentlichen Verlust von Deuterium ablief.

Tabelle 3.6.2.: D-Verteilungen der Solvolyseprodukte des 6,6-Bis(trimethylsilyl)-exo-3-deutero-exo-2-norbornyl-p-nitrobenzoats 36-D.

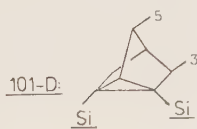
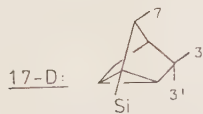
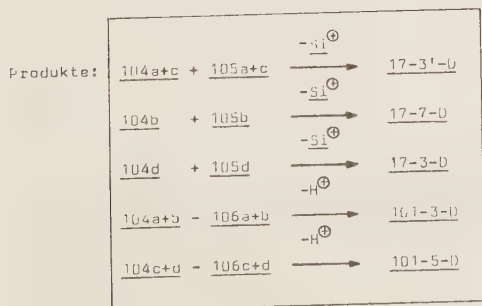
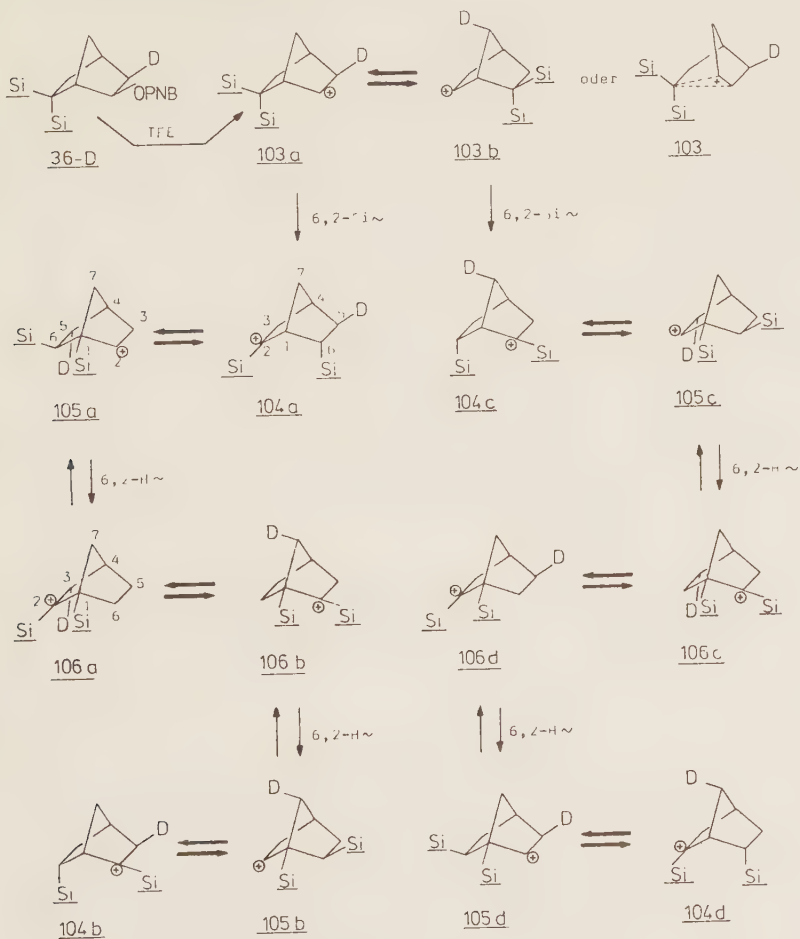
|                                                                                  |                                                                                   |                                                                                   |                                                                                   |                                                                                   |
|----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
|  |  |  |  |  |
| <u>101-3-D</u>                                                                   | <u>101-5-D</u>                                                                    | <u>17-7-D</u>                                                                     | <u>17-3-D</u>                                                                     | <u>17-3'-D</u>                                                                    |
| 50%                                                                              | 50%                                                                               | 24%                                                                               | 24%                                                                               | 52%                                                                               |

### 3.6.3. Diskussion

Durch die Solvolyse des Esters 36-D wird das 6,6-Bis(trimethylsilyl)-2-norbornylkation 103 generiert. Dies lagert sich durch 6,2- oder dazu äquivalente 6,1-Silylverschiebung in die Ionen 104a oder 104c um. Eine alternierende Abfolge aus drei Wagner-Meerwein-Umlagerungen und zwei 6,2-Wasserstoffwanderungen generiert aus 104a das Ion 104b und aus 104c das Isotopomere 104d. Durch Eliminierung der Trimethylsilylgruppe an C-6 kann aus den Zwischenstufen 104 und 105 der Tricyclus 17-D entstehen. Die Abspaltung eines Protons an C-6 setzt aus den Ionen 104a+b - 106a+b disilyliertes 101-3-D frei, während 101-5-D sich von den Zwischenstufen 104c+d - 106c+d ableitet.

Aufgrund der gefundenen Deuteriumverteilungen für 1,2-Bis(trimethylsilyl)nortricyclen 101-D und 1-(Trimethylsilyl)nortricyclen 17-D, kann das primär gebildete 6,6-Bis(trimethylsilyl)-2-norbornylkation entweder von symmetrisch verbrückter Natur 103 sein oder als ein Paar rasch äquilibrierender Kationen 103a und 103b vorliegen. (Zur Vereinfachung wird im folgenden der Formalismus klassischer Ionen verwendet.) Eine schnelle Wagner-Meerwein-Umlagerung muß an dieser Stelle des Reaktionsweges durchlaufen werden, da die Gleichverteilung des Deuteriums auf die 3- und 5-Positionen in 101 nur auf dieser Stufe erreicht werden kann. 6,2-Silylwanderungen generieren irreversibel aus 103a das  $\alpha$ -Silyl-Kation 104a und aus 103b entsprechend 104c. Weitere 6,2-Silylverschiebungen finden nicht statt, da ein Isotopo-

Schema 3.6.3.: Solvolyse des 6,6-Bis(trimethylsilyl)-exo-2-norbornyl-p-nitrobenzoats.



meres 101-3'-D nicht gebildet wurde. Die Umlagerung der geminal Silyl-substituierten Verbindung 103 zum endo-6-,2-Bis(trimethylsilyl)norborylkation 104 muß mit einem Abbau an Torsionsspannung verbunden sein, so daß der Umkehrprozeß wenig wahrscheinlich wird. Ein Indiz dieser sterischen Spannung ist die leicht ablaufende Retro-Diels-Alder Reaktion des 5,5-Bis(trichlorsilyl)-2-norbornens 68, die bereits ab 110°C einsetzte. Eine Spaltung der isomeren, vicinal substituierten 5,6-Verbindung 69 fand unter gleichen Bedingungen nicht statt.

Die Deuteriumverteilung in 17 führt zu dem Schluß, daß die Zwischenstufen 104, 105 und 106 äquilibrieren müssen. Hierzu ist es zweckmäßig Grenzfallbetrachtungen durchzuführen: Aus den Ionen 104a+b und 105a+b kann durch Silyleliminierung je ein Molekül 17-3'-D und 17-7-D entstehen; in analoger Weise bilden sich aus den Ionen 104c+d und 105c+d je ein Molekül 17-3'-D und 17-3-D. Unter der Voraussetzung, daß beide Ionengruppen (a+b, c+d) zu gleichen Teilen vorliegen, sollte eine Äquilibrierung von 104 - 106 1-Trimethylsilylnortricyclen 17-3'-D, 17-7-D und 17-3-D im Verhältnis 50:25:25 erzeugen. Bei langsamen Umlagerungen müßte ein Überschuß an 17-3'-D resultieren. Das gefundene Verhältnis für 17-3'-D/17-3-D/17-7-D beträgt 52:24:24, so daß die Umlagerungen rasch erfolgen.

Über die Natur der Zwischenstufen 104 - 106 kann anhand der experimentellen Ergebnisse keine Aussage gemacht werden. Erwähnenswert ist aber, daß das Ion 106 ein Beispiel für  $\beta$ -Silylkationen ist, die keine 1,2-Eliminierung eingehen können, da aus energetischen Gründen keine Doppelbindung zu einem Brückenkopfatom geknüpft werden kann.<sup>41)</sup>

Ein alternativer Reaktionsweg, der zum monosilylierten Tricyclus 17 führen könnte, ist ausgeschlossen worden. Die sterische Spannung der geminalen Disilylsubstitution führt nicht zur protolytischen Abspaltung einer Silylgruppe, da 6,6-Bis(trimethylsilyl)-exo-2-norbornanol 64 unter Solvolysbedingungen stabil ist. Deshalb sollte auch die Umwandlung 36  $\rightarrow$  29  $\rightarrow$  17 ausbleiben.

### 3.6.4. Vergleichssysteme

Das 6,6-Dimethyl-2-norbornylkation<sup>\*)</sup> liefert in Essigsäure oder Wasser ausschließlich das strukturgleiche exo-2-Acetat bzw. den exo-2-Alkohol.<sup>42,43)</sup> 6,2-Methylwanderungen findet man in diesem System nicht. Sie erfolgen mit einem erheblich größerem Energieaufwand als 6,2-Silylwanderungen, wofür wahrscheinlich 1. die unterschiedlichen Fähigkeiten zur Übernahme der kationischen Ladung durch diese Gruppen oder 2. die Längendifferenzen zwischen C-Si- und C-C-Bindungen verantwortlich sind. Die längeren C-Si-Bindungen können leichter die Bildung 4-gliedriger Ringe ermöglichen, die bei 6,2-Verschiebungen entweder als Übergangszustände oder als Zwischenstufen durchlaufen werden müssen.

---

\*) Eine zu 36 Carbon-homologe 6,6-Di(tert.-butyl)norbornyl-Verbindung wurde bis heute nicht dargestellt.

### 3.7. Solvolyse des 6,6-Bis(trimethylsilyl)-endo-2-norbornyl-4-brombenzolsulfonats 37 in Trifluorethanol.

#### 3.7.1. Produktanalyse

Die quantitativen Analysen sind Resultate gaschromatographischer Untersuchungen. Norpinen 16 und Nortricyclen 15 wurden durch Vergleich der Retentionszeiten mit denen authentischer Proben identifiziert. 3-Trimethylsilylnorpinen 107 wurde abgetrennt und durch <sup>1</sup>H-NMR-, IR- und Elementaranalyse charakterisiert (vergl. Kap. 6.4.7.2.).

Das Brosylat 37 wurde in abgeschmolzenen Glasampullen als 10<sup>-2</sup> molare Lösung in 2,2,2-Trifluorethanol mit 2 Äquivalenten 2,6-Dimethylpyridin 15 Stunden bei 75°C solvolysiert.

Hauptprodukt der Reaktion war 3-Trimethylsilylnorpinen 107. Die desilylierten Produkte 15 und 16 entstanden nur in geringen Anteilen und mit großen Standardabweichungen (±60%), so daß sie vermutlich Produkte aus Sekundärreaktionen von 107 sind.

Tabelle 3.7.: Produkte der Solvolyse des 6,6-Bis(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]heptan-endo-2-yl-4-brombenzolsulfonats in 2,2,2-Trifluorethanol. (in Mol-%)

|                                                                                   |                                                                                   |                                                                                   |          |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|----------|
|  |  |  | Ausbeute |
| <u>Si</u> 107                                                                     | 16                                                                                | 15                                                                                |          |
| 95                                                                                | 4                                                                                 | 0,5                                                                               | 81       |

Si =  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

$\text{Me}_3\text{SiOCH}_2\text{CF}_3$  wurde ebenfalls nachgewiesen.

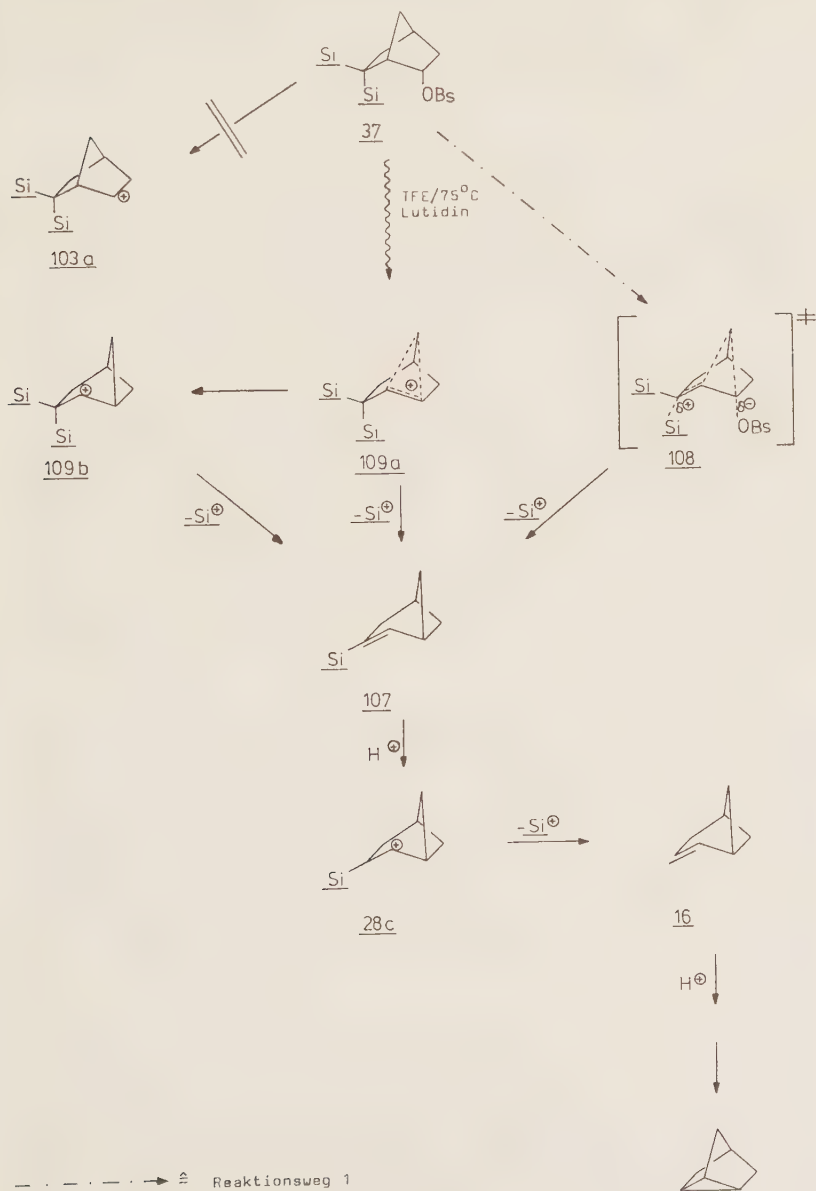
### 3.7.2. Diskussion

Bei der Solvolyse des 6,6-Bis(trimethylsilyl)-endo-2-norbornylbrosylats 37 in Trifluorethanol findet ausschließlich eine Norbornyl-Norpinyll Umlagerung statt. Die selektive, ohne Konkurrenzreaktionen verlaufende Ringverengung ist sowohl mit einem synchronen als auch mit einem kationischen Reaktionsverlauf vereinbar. Anhand der Solvolyseergebnisse kann zwischen diesen beiden Möglichkeiten nicht unterschieden werden.

#### 1. Synchroner Mechanismus:

Die geminale Disilylsubstitution in 37 führt, relativ zur exo-H-C-6-endo-Si-Anordnung im Ester 34, zu einer Aufweitung des exo-Si-C-6-endo-Si-Winkels. Diese Geometrieänderung bewirkt eine Annäherung der endo-6-Silyl- an die endo-2-Sulfonatgruppe. Die räumliche Nähe dieser beiden Gruppen wird erkennbar: a) an der Bereitschaft des 6,6-Bis(trimethylsilyl)-endo-2-norbornanols 70 einen Baseninduzierten Ringschluß zu 5,5-Dimethyl-6-(trimethylsilyl)-4-oxa-5-silatricyclo[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]nonan 71 einzugehen und b) an der gehinderten Rotation der endo-Silylgruppe im Ester 72 (siehe Abb. 6.2.22.). Die räumliche Nähe der Partiaalladungen im Übergangszustand der Synchronreaktion 108 trägt zu dessen Stabilisierung bei. Die Ringverengung wird dadurch begünstigt, und Nebenreaktionen, die zu einem klassischen Kation 103a führen, werden unterdrückt.

Schema 3.7.2.: Solvolyse des 6,6-Bis(trimethylsilyl)-endo-2-norbornyl-p-brombenzolsulfonats.



— . — . — . →  $\hat{=}$  Reaktionsweg 1

  $\hat{=}$  Reaktionsweg 2

15

Die Reaktion von 37 kann also in einem ähnlichen Sinne wie die von 34 verlaufen (vergl. S. 37 ff) und wäre sozusagen ihre "selektivere Variante". Aufgrund einer weniger effektiven Coulomb-Wechselwirkung im Übergangszustand 100 erfolgt die Solvolyse von 34 mit geringerer Selektivität und mit mehr Nebenreaktionen.

## 2. Kationischer Mechanismus:

Aufgrund der geminalen Disilylierung in 37 ist die im Kapitel 3.5.2. bereits diskutierte Norbornangerüstverdrillung noch stärker als beim Brosylat 34 ausgeprägt. Die C-7-C-1-C-2-OR-Interplanargeometrie des Moleküls 37 ist für die Beteiligung der C-7-Bindung an der Heterolyse der C-OR-Bindung besonders günstig. Der Energieinhalt des Moleküls ist durch die Torsion so hoch, daß ein 7-verbrückter Übergangszustand, der zum nichtklassischen Ion 109a führt, leicht zu erreichen ist. 109a wird durch zwei  $\beta$ -ständige Trimethylsilylsubstituenten stabilisiert, was die Bildung offener Norpinylkationen 109b zur Folge haben kann.\*<sup>1)</sup> Durch Reaktionen mit dem Lösungsmittel wird eine Trimethylsilylgruppe aus 109 abgespalten und 3-Trimethylsilylnorpinen 107 gebildet.

Norpinen 16 und Nortricyclen 15 sind wegen ihrer wechselnden Anteile (vergl. die Tabelle in Kapitel 6.4.7.1.) vermutlich Sekundärprodukte von 107. 107 könnte durch Protonierung der Doppelbindung das Ion 28c generieren, das eine Silylgruppe abspaltet und 16 liefert. 15 könnte ein Sekundärprodukt von 16 sein. Da 15 und 16 nur in geringen Mengen auftreten, sind diese Folgeprozesse für die Diskussion unbedeutend.

---

\*) Beweise für die Existenz diskreter  $\beta$ -Silyl-Carbokationen erhielt man bei der Bromierung von 7-Trimethylsilyl-nitro-norbornenen<sup>14c)</sup> (vergl. Kap. 3.8.4.).

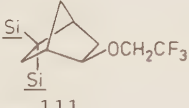
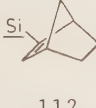
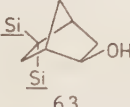
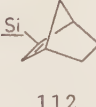
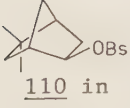
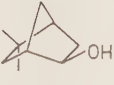
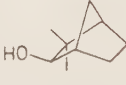
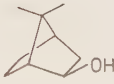
3.8. Solvolysen des 5,5-Bis(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]-heptan-exo-2-yl-4-brombenzolsulfonats 38 in TFE und in 70%-Dioxan.

3.8.1. Produktanalysen

Zur Isolierung der Produkte und Analyse ihrer NMR- und IR-Spektren siehe Kap. 6.4.8.2..

Das Brosylat 38 wurde in abgeschmolzenen Glasampullen als  $10^{-2}$  molare Lösungen mit 2 Äquivalenten 2,6-Dimethylpyridin in 2,2,2-Trifluorethanol 16 Stunden bei 75°C solvolysiert. In 70-Gew%-igem Dioxan/Wasser fanden analoge Umsetzungen bei 22°C und 75°C statt.

Tabelle 3.8.1.: Produkte der Solvolysen des 5,5-Bis(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]heptan-exo-2-yl-4-brombenzolsulfonats 38 und 5,5-Dimethyl-exo-2-norbornylbrosylats 110<sup>44)</sup> (in Mol-%).

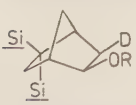
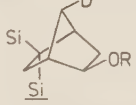
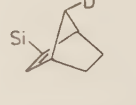
|                                                                                    |                                                                                     |                                                                                     |                                                                                     |
|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| <u>38</u> in<br>2,2,2-TFE                                                          |    |    | Ausbeute                                                                            |
|                                                                                    | <u>111</u>                                                                          | <u>112</u>                                                                          |                                                                                     |
| T = 75°C                                                                           | 18                                                                                  | 82                                                                                  | 90                                                                                  |
| <u>38</u> in<br>70%-Dioxan                                                         |   |   | Ausbeute                                                                            |
|                                                                                    | <u>63</u>                                                                           | <u>112</u>                                                                          |                                                                                     |
| T = 75°C                                                                           | 37                                                                                  | 63                                                                                  | 96                                                                                  |
| T = 22°C                                                                           | 50                                                                                  | 50                                                                                  |                                                                                     |
|  |  |  |  |
| <u>110</u> in<br>72,4%-Dioxan                                                      | <u>113</u>                                                                          | <u>114</u>                                                                          | <u>115</u>                                                                          |
| T = 25°C                                                                           | 85,5                                                                                | 2,0                                                                                 | 12,5                                                                                |

Die Bildung des Eliminierungsprodukts 112 überwiegt in TFE. Im nucleophileren Dioxan/Wasser erfolgt der Angriff von  $\text{OH}^-$  in erhöhtem Maße. Dieser Effekt verstärkt sich bei abnehmender Reaktionstemperatur. Solvolysen des Carbonanalogen 5,5-Dimethyl-Esters 110<sup>\*)</sup> ergeben erheblich geringere Anteile an 6,2-H-Verschiebung zu den Produkten 114 und 115. Ein dem 7,7-Dimethyl-exo-2-norbornanol 115 entsprechendes 7,7-Bis(trimethylsilyl)derivat wird aus 38 nicht gebildet.

### 3.8.2. D-Verteilungen

Zur Untersuchung des Umlagerungsverhaltens der kationischen Zwischenstufen wurde 5,5-Bis(trimethylsilyl)-exo-3-deuterobicyclo[2.2.1]heptan-exo-2-yl-4-brombenzolsulfonat 38 in präparativem Maßstab in TFE solvolysiert. Die Produkte wurden mittels PGC getrennt. Ihre  $^1\text{H}$ -NMR und  $^2\text{H}$ -NMR Spektren gaben Aufschluß über die Deuteriumverteilungen (siehe Kap. 6.4.8.3.). Im 5,5-Bis(trimethylsilyl)-exo-2-norbornyltrifluorethylether 111-D war Deuterium auf die Positionen exo-3 und syn-7 verteilt (45:55). 2-Trimethylsilylnorbornen 112-D hatte eine ähnliche D-Verteilung auf die exo-6- und anti-7-Positionen. Beide Produkte zeigten im Rahmen der NMR-Integrationsgenauigkeit vollständige Deuteriumerhaltung.

Tabelle 3.8.2.: D-Verteilungen der Solvolyseprodukte des 5,5-Bis(trimethylsilyl)-exo-3-deutero-exo-2-norbornyl-p-brombenzolsulfonats 38. ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{CF}_3$ )

|                                                                                     |                                                                                     |                                                                                     |                                                                                     |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
|  |  |  |  |
| <u>111-3x-D</u>                                                                     | <u>111-7s-D</u>                                                                     | <u>112-6x-D</u>                                                                     | <u>112-7a-D</u>                                                                     |
| 45%                                                                                 | 55%                                                                                 | 48%                                                                                 | 52%                                                                                 |

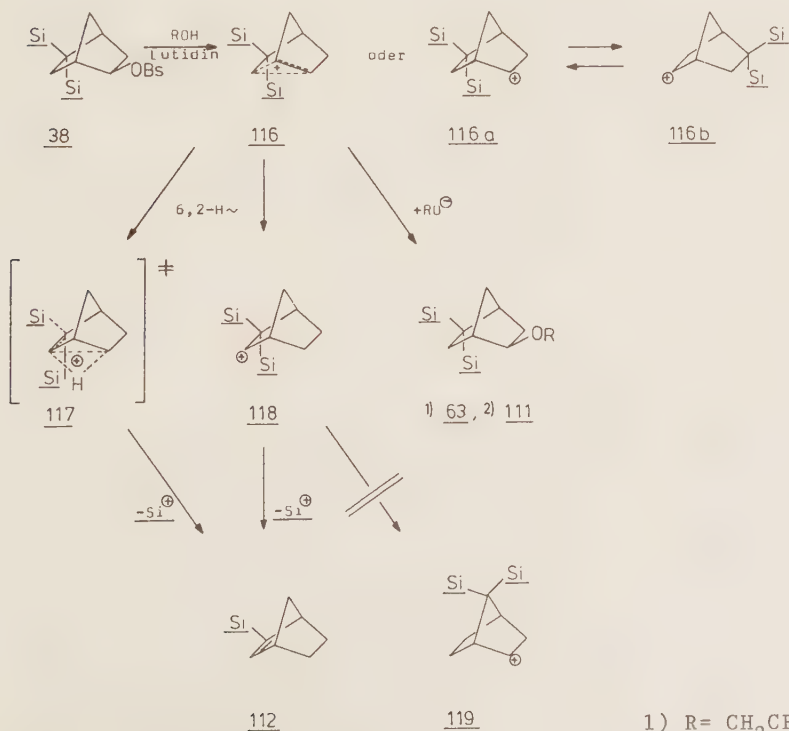
\*) Eine zu 38 Carbon-homologe 5,5-Di(tert.-butyl)norbornyl-Verbindung wurde bis heute nicht dargestellt.

### 3.8.3. Diskussion

Aus dem Ester 38 wird durch die Heterolyse der C-2-OR-Bindung das Kation 116 generiert, dessen Reaktion mit einem externen Nucleophil, je nach Art des Lösungsmittels, zum Trifluorethylether 111 oder dem Alkohol 63 führt. In Konkurrenz dazu liefert eine 6,2-Wasserstoffverschiebung und Desilylierung das Olefin 112.

Aufgrund der gemessenen Deuteriumverteilungen der Verbindungen 111-D und 112-D könnte das 5,5-Bis(trimethylsilyl)-2-norbornylkation verbrückt sein (116) oder als ein Paar rasch äquilibrierender offener Kationen 116a  $\rightleftharpoons$  116b vorliegen. Die zunehmende Bildung von 112 in Trifluoretha-

Schema 3.8.3.a.: Solvolyse des 5,5-Bis(trimethylsilyl)-exo-2-norbornyl-p-brombenzolsulfonats 38.



- 1)  $\text{R} = \text{CH}_2\text{CF}_3$
- 2)  $\text{R} = \text{H}$

nol, im Vergleich zu Dioxan/Wasser, deutet auf eine größere Lebensdauer von 116 in weniger nucleophilen Lösungsmitteln hin. Die 6,2-H-Wanderung konkurriert in Abhängigkeit von der Temperatur mit dem Angriff des Solvens. Durch eine Temperatursenkung verzögert sich die H-Verschiebung, und die Anteile an Substitutionsprodukten nehmen zu. Die Produktanteile von über 50% an 2-Trimethylsilylnorbornen 112 zeigen jedoch, daß die H-Wanderung bei 75°C in beiden Solventien rascher als die Substitution durch das Lösungsmittel ist. Da 7,7-Bis(trimethylsilyl)-2-norbornyl-Produkte nicht gefunden wurden, erfolgt die Silyleliminierung schneller als die Wagner-Meerwein-Umlagerung von 118.

Ein Vergleich der Produktverteilungen der Solvolysen von 38 und 110 zeigt eine erhöhte Bereitschaft zur H-Verschiebung bei 38. Unter gleichen Reaktionsbedingungen liefert das 5,5-Dimethyl-2-norbornylkation erheblich weniger (insgesamt nur 14,5%) Wasserstoffverschiebungs-Produkte als das Kation 116. Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß Silicium die H-Wanderung unterstützt. Letztere könnte mit der Trimethylsilyl-Eliminierung gekoppelt sein, so daß ein diskretes 3,3-Bis(trimethylsilyl)-2-norbornylkation 118 nicht auftritt. Diese konzertierte Abfolge wird gefördert durch eine energetisch günstige, antiperiplanare Orbitalanordnung der 6-C-H- relativ zur Si-C-5-Bindung in einem kantenprotonierten Übergangszustand (oder einer Zwischenstufe) 117.

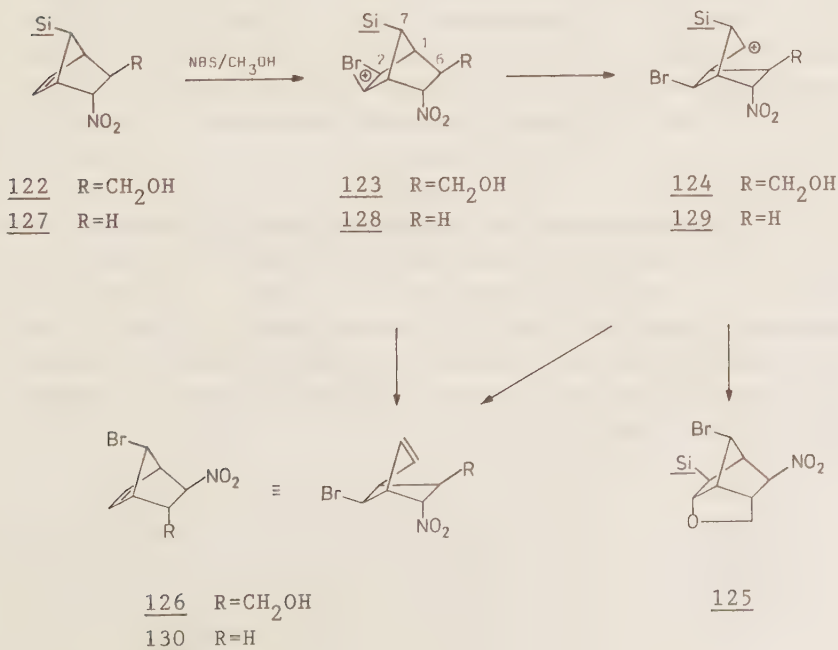
#### 3.8.4. Vergleichssysteme

Wie ein Vergleich mit den Umlagerungen der endo- und exo-5-Trimethylsilyl-2-norbornylkationen 120 und 121, die durch Photolyse der entsprechenden Tosylhydrazone 13 und 14 generiert wurden,<sup>15)</sup> zeigt, reagieren mono(trimethylsilyl)-substituierte Systeme nicht unter überwiegender 6,2-H-Verschiebung. Man fand im günstigsten Fall 8,2% des Eliminierungsprodukts Norbornen 10. 120 und 121 sind somit weit weniger in der Lage, den Übergangszustand einer H-Verschiebung zu stabilisieren als das geminal disilylierte Ion 116.

Vergleichbare Kationenreaktionen Silicium-substituierter Norbornyle wurden an 7-Trimethylsilylnorbornenen unter-

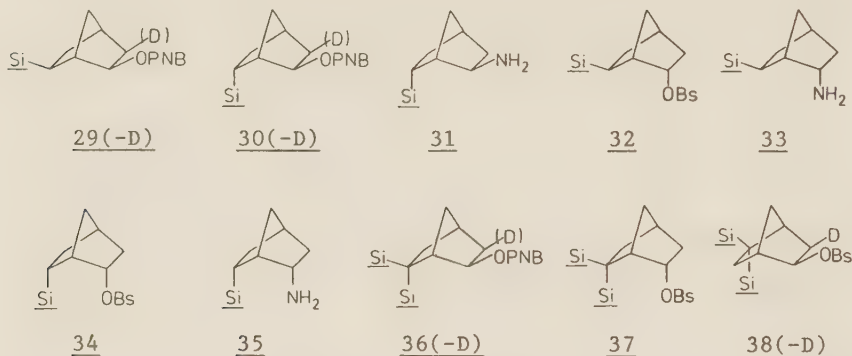
sucht.<sup>14)</sup> Die Bromierung von endo-3-Nitro-anti-7-(trimethylsilyl)-5-norbornen-exo-2-ylmethanol 122 und endo-5-Nitro-syn-7-(trimethylsilyl)-2-norbornen 127 liefert die Bromoniumionen 123 bzw. 128. Bei 123 und 128 ist ein nucleophiler Angriff von der exo-Seite gehindert, so daß ein 7-Trimethylsilyl-2-norbornylkation nicht abgefangen werden konnte. Für die Bildung des Olefins 130 aus 127 wurde ein synchroner Reaktionsablauf angenommen<sup>14a)</sup>: Eine S<sub>N</sub>2-Substitution von Br durch C-6 soll konzertiert mit einer E-2-Eliminierung von Si und C-6 erfolgen. Die Bildung von (5R,7R,9R)-7-Brom-5-nitro-9-(trimethylsilyl)-2-oxatricyclo-[4.2.1.0<sup>4,8</sup>]nonan 125 aus 122 deutet dagegen auf ein diskretes β-Silyl-Kation 124 hin, da eine synchrone Bildung von 125 aus 123 stereochemisch wenig wahrscheinlich ist.<sup>14c)</sup>

Schema 3.8.3.b.: Bromierung von endo-3-Nitro-anti-7-(trimethylsilyl)-5-norbornen-exo-2-ylmethanol 122 und endo-5-Nitro-syn-7-(trimethylsilyl)-2-norbornen 127 in Methanol.<sup>14)</sup>



#### 4. Zusammenfassung

Folgende Verbindungen wurden in dieser Arbeit synthetisiert und zur Erzeugung kationischer Zwischenstufen eingesetzt: (OPNB= OC(=O)--NO<sub>2</sub>, OBs= OSO<sub>2</sub>--Br, Si= SiMe<sub>3</sub>)



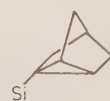
Die Ester 29, 30, 32, 34, 36, 37 und 38 wurden in 2,2,2-Trifluorethanol (TFE) solvolysiert; 38 wurde zusätzlich in 70%-Dioxan/Wasser umgesetzt. Die Produkte analoger Solvolysen der *exo*-3-deutერიerten Verbindungen 29-D, 30-D, 36-D und 38-D wurden abgetrennt und ihre D-Verteilungen durch <sup>1</sup>H-, <sup>2</sup>H- oder <sup>13</sup>C-NMR Spektrometrie bestimmt.

Die Amine 31, 33 und 35 desaminierte man in Wasser bei pH 3,5-3,8 mit salpetriger Säure.

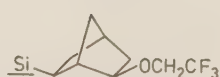
Die Produktzusammensetzungen der epimeren 4-Nitrobenzoate 29 und 30 mit *exo*-Abgangsgruppe stimmen größtenteils überein. Zu ca. 90% werden die Nortricyclene 15 und 17 gebildet, wobei 1-Trimethylsilylnortricyclen 17 in 4-5 mal höheren Anteilen als 15 entsteht. Als einziges Substitutionsprodukt entsteht *exo*-6-Trimethylsilyl-*exo*-2-norbornyl-trifluorethylether 88.



15



17



88

Tabelle 4.a.: D-Verteilungen der Produkte aus 29-D und 30-D.

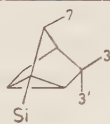
| Reaktant | <u>17-3'-D</u> | <u>17-3-D</u> | <u>17-7-D</u> | <u>88-3x-D</u> | <u>88-3n-D</u> | <u>88-7s-D</u> |
|----------|----------------|---------------|---------------|----------------|----------------|----------------|
|----------|----------------|---------------|---------------|----------------|----------------|----------------|

|             |    |   |    |   |   |    |   |    |   |    |
|-------------|----|---|----|---|---|----|---|----|---|----|
| <u>29-D</u> | 72 | : | 23 | : | 5 | 62 | : | 28 | : | 10 |
|-------------|----|---|----|---|---|----|---|----|---|----|

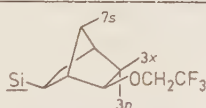
|  |    |   |   |   |    |
|--|----|---|---|---|----|
|  | 82 | : | 0 | : | 18 |
|--|----|---|---|---|----|

30-D

17-D:



88-D:



Die Solvolysen der Ester 29 und 30 führen zu kationischen Zwischenstufen, die sich über eine Folge von 6,2-Wasserstoff- und 6,1-Silylverschiebungen ineinander umlagern. Konkurrenzreaktionen mit dem Lösungsmittel führen zur Deuteriumverteilung in 17 und 88. Die Solvolyseergebnisse sind mit einem unsymmetrisch verbrückten 6-Trimethylsilyl-2-norbornylkation 96 erklärbar. 96 kann bei der Heterolyse von 29 und 30 mit unterschiedlicher Nachbargruppenbeteiligung gebildet werden.



96

Der Anteil an Substitutionsprodukten erhöht sich bei der Desaminierung von 31 relativ zu den Solvolysen von 29 und 30 aufgrund der höheren Nucleophilie des Wassers.

Die Produktzusammensetzung des endo-Brosylats 32 unterscheidet sich von denen der exo-4-Nitrobenzoate 29 und 30. Nortricyclen 15 entsteht in 1,4 mal höheren Anteilen als 17. Das Substitutionsprodukt 88 verdoppelt sich auf 13%.

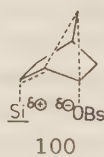
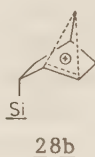
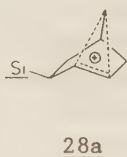
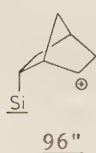
32 generiert zunächst das klassische Ion 96', das durch Lösungsmittelkontakt direkt Produkte bildet oder sich zuvor in die verbrückte Form 96 umwandelt. Da 15 das Hauptprodukt dieser Reaktion ist, sollte es bei den Solvolysen von 29 und 30 ebenfalls



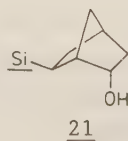
96'

kationischen Ursprungs sein und eine synchrone 1,3-Eliminierung keine Rolle spielen.

Die Ionisierung der U-konfigurierten Verbindungen 34 und 35 führt überwiegend zu Norpinen 16. 16 kann durch eine synchrone, Lösungsmittel-unterstützte Fragmentierung, bei gleichzeitiger Verschiebung der C-1-C-7-Bindung nach C-2, gebildet werden. Ein schrittweiser Mechanismus, bei dem das 7-verbrückte Kation 28b generiert wird, ist jedoch ebenso möglich. Die treibende Kraft der Norbornyl-Norpinyl Umlagerung, die für Ester-Solvolysen ungewöhnlich ist, kann sein: 1.) eine günstige Wechselwirkung der eng benachbarten austretenden Gruppen im Übergangszustand einer Synchronreaktion (100) oder 2.) eine Aufweitung des C-7-C-1-C-2-O-Interplanarwinkels, die eine günstige Orbitalüberlappung mit C-7 bei der Heterolyse der C-2-OR-Bindung ermöglicht. Neben der Bildung von 16 resultieren geringe Mengen an weiteren Substanzen, die Folgeprodukte der klassischen und/oder verbrückten Kationen 96'' bzw. 96 sind.



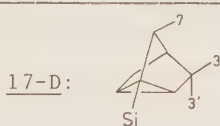
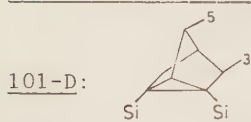
Die Desaminierung von 33 führt teilweise zum 7-verbrückten Kation 28a. 28a ist durch die syn-clinale Anordnung der Si-C-6- zur C-1-C-7-Bindung weniger stabilisiert als 28b mit anti-periplanarer Geometrie und daher unselektiver. 28a bildet neben Norpinen 16 den endo-Alkohol 21. Zu 87% liefert 33 Folgeprodukte der 2-Norbornylkationen 96' oder 96, die in Konkurrenz zu 28a entstehen.



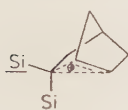
Die Solvolyse des disilylierten exo-Esters 36 erzeugt ausschließlich Eliminierungsprodukte. 1-Trimethylsilylnortricyclen 17 und 1,2-Bis(trimethylsilyl)nortricyclen 101 entstehen im Verhältnis 62:38.

Tabelle 4.b.: D-Verteilungen der Eliminierungsprodukte aus 36-D.

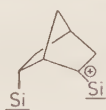
| <u>101-3-D</u> | <u>101-5-D</u> | <u>17-3'-D</u> | <u>17-3-D</u> | <u>17-7-D</u> |
|----------------|----------------|----------------|---------------|---------------|
| 50             | : 50           | 52             | : 24          | : 24          |



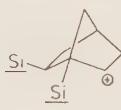
Die Solvolyse des Esters 36 führt zum verbrückten oder rasch äquilibrierenden Kation 103. Durch 6,2-Silylverschiebung lagert es sich in das sterisch weniger gespannte  $\alpha,\gamma$ -Disilyl-substituierte Kation 104 um. 104 steht über eine Folge rascher Wagner-Meerwein-Umlagerungen und 6,2-Wasserstoffwanderungen mit den Ionen 105 und 106 im Gleichgewicht. Durch Deprotonierung entsteht aus ihnen 101; Silyleliminierung führt aus 104 und 105 zu 17.



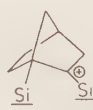
103



104

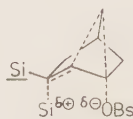


105



106

Die Ionisierung des disilylierten endo-Brosylats 37 erzeugt mit hoher Selektivität 3-Trimethylsilylnorpinen 107. Es findet ausschließlich eine Norbornyl-Norpinyll Umwandlung statt. In Analogie zur Bildung von 16 bei der Solvolyse des monosilylierten Esters 34 kann 107 1.) in einem synchronen oder 2.) in einem schrittweisen kationischen Prozeß entstehen. Die bei 34 erwähnten stabilisierenden Effekte treten in dem Übergangszustand 108 verstärkt auf.

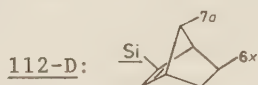
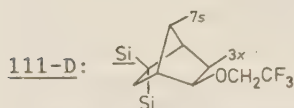


108

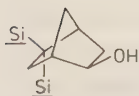
Die Solvolyse des disilylierten *exo*-Brosylats 38 führt sowohl in wenig nucleophilem Trifluorethanol als auch in nucleophilem Wasser zu hohen Anteilen an 2-Trimethylsilylnorbornen 112. Substitutionsprodukte sind, je nach Art des Lösungsmittels, entweder der Ether 111 oder der Alkohol 63. Ihr Anteil fällt mit abnehmender Nucleophilie des Lösungsmittels und steigender Reaktionstemperatur.

Tabelle 4.c.: D-Verteilungen der Produkte aus 38-D.

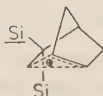
| <u>111-3x-D</u> | <u>111-7s-D</u> | <u>112-6x-D</u> | <u>112-7a-D</u> |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 45              | : 55            | 48              | : 52            |



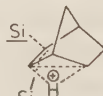
Durch die Heterolyse von 38 generiert man das Kation 116, das nichtklassisch verbrückt oder rasch äquilibrierend vorliegen kann. Seine Reaktion mit dem Lösungsmittel führt zu den Oxyverbindungen 111 bzw. 63. Für die Bildung des 6,2-Wasserstoffverschiebungs-Produkts 112 könnten zwei Reaktionswege in Frage kommen: 1.) 6,2-H-Wanderung generiert ein  $\beta,\beta$ -disilyliertes Kation 118, das durch eine schnelle Silyl-Abspaltung zum Produkt 112 führt oder 2.) 6,2-H-Verschiebung und Trimethylsilyl-Abspaltung erfolgen konzertiert, wie in 117 angedeutet.



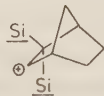
63



116



117



118

## EXPERIMENTELLER TEIL

### 5. Geräte und Betriebsbedingungen

#### 5.1. Gaschromatographie

##### 5.1.1. Analytische Gaschromatographie (AGC)

Geräte: Perkin-Elmer F-20 und F-22, Siemens Sichromat 1, 2 und 3.

Trägergas: Stickstoff oder Wasserstoff (jeweils angegeben); Durchfluß ca. 1 ml/Min. (teilweise auch stark erhöhte Durchflußquoten sind jeweils angegeben).

Injektor: Splitsystem, Teilverhältnis 1:100.

Detektor: Flammenionisationsdetektor (FID).

Säulen: Glaskapillarsäulen; Durchmesser ca. 0,25-0,38 mm; Länge, Belegungsmaterial und Temperatur sind jeweils angegeben.

Integratoren: Dialog Computing Integrator Modell 308; Perkin Elmer Minigrator M-2; Siemens-Sichromatintegrationssystem.

Injektor und Detektortemperatur lagen in der Regel um 20-30°C über der Säulentemperatur.

#### Auswertung der Chromatogramme:

Die Identifizierung der auftretenden Produkte erfolgte durch Vergleich ihrer Retentionszeiten mit denen authentischer Proben oder nach präparativer Abtrennung durch spektrometrische Methoden. Die Retentionszeiten ( $t_R$ ) wurden vom Zeitpunkt der Einspritzung bis zum Peakmaximum gemessen. Die angegebenen Produktverhältnisse entsprechen den elektronisch integrierten Peakflächen, wenn sie nicht als korrigierte Werte ausgewiesen sind. Korrigierte Produktverhältnisse sowie Absolutausbeuten ergaben sich nach Berücksichtigung ermittelter Kalibrierfaktoren der betreffenden Produkte zueinander und auch bezüglich eines geeigneten inneren Standards. Sie sind besonders erwähnt. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus mehreren Analysen unter gleichen Bedingungen.

### 5.1.2. Präparative Gaschromatographie (PGC)

Geräte: Varian Aerograph 90-P und 920.  
Trägergas: Stickstoff oder Helium; Durchfluß 120-150 ml/Min..  
Detektor: Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD).  
Säulen: gepackte Glassäulen; Durchmesser 6-9 mm; Länge, Belegungsmaterial und Ofentemperatur sind jeweils angegeben.  
Injektor- und Detektortemperaturen lagen in der Regel 30-40°C über der Ofentemperatur. Die Retentionszeit ( $t_R$ ) wurde vom Zeitpunkt der Injektion bis zum Peakanstieg gemessen.

### 5.2. Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Pumpen: Laboratory Data Control Constametric I und II; Knauer HPLC Pump 64; Latek P 400.  
Detektoren: Differentialrefraktometer von Waters (R 401), Melz (LCD 201), Knauer und Latek.  
Injektoren: Waters Associates Inc., Rheodyne.  
Säulen: Stahlsäulen; Füllmaterial Polygosil Si 60-5µm (Macherey & Nagel); Länge 30 cm; Durchmesser 2,5 cm.  
Durchfluß: 6 ml/Min.  
Lösungsmittel: Lösungsmittelgemische, die vor Gebrauch getrocknet, destilliert und im Ultraschallbad entgast worden waren, sind jeweils angegeben.  
Die Retentionszeit ( $t_R$ ) wurde vom Zeitpunkt der Injektion bis zum Peakanstieg gemessen.

### 5.3. Niederdruckflüssigkeitschromatographie (LPLC)

Drucksystem: regelbare Preßluft, max. 5 bar.  
Detektor: Melz Differentialrefraktometer LCD 201.  
Injektor: druckloses Probenaufgabesystem bestehend aus einem Absperrhahn für das unter Druck stehende Laufmittel und einem zweiten Absperrhahn für die mit Hilfe einer Einwegspritze aufzugebende Substanz.

Säulen: Glassäulen; Füllmaterial Silicagel Si 20-45 $\mu$ m (Grace); Länge 30 cm; Durchmesser 3 cm.  
Durchfluß: 12-15 ml/Min.  
Lösungsmittel: Lösungsmittelgemische, die vor Gebrauch getrocknet, destilliert und im Ultraschallbad entgast worden waren, sind jeweils angegeben.  
Die Retentionszeit ( $t_R$ ) wurde vom Zeitpunkt des Elutionsstarts bis zum Peakanstieg gemessen.

#### 5.4. Kernresonanzspektrometrie (NMR)

Zur Beschreibung der Signalmultiplizitäten (-formen) werden folgende Abkürzungen verwendet:

s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quin = Quintett, sept = Septett, m = Multiplett, dd = Dublett von Dubletts, td = Triplett von Dubletts (entsprechend tdd, dtd, qd, dddd ...) br = breites Signal, k = komplexes Signal bei nicht auflösbaren Signalüberlagerungen, überlag. = überlagerte Signale.

##### 5.4.1. $^1\text{H}$ -NMR-Spektrometrie

Geräte: Varian T-60 (60 MHz, 14,1 kG),  
Bruker WP-80 (80 MHz, 18,8 kG),  
Bruker AM-400 (400 MHz, 94,4 kG),  
Bruker AM-600 (600 MHz, 141,6 kG).

Lösungsmittel: Die verwendeten Lösungsmittel sind jeweils angegeben.

Die chemischen Verschiebungen sind in  $\delta$ -Werten bezogen auf Tetramethylsilan mit Chloroform ( $\delta = 7,24$ ) als innerem Standard angegeben.

Zur weiteren Auswertung zog man die Homoskalar-korrelierte 2D-NMR Spektrometrie (COSY) heran:

Gerät: Bruker AM-400 (400 MHz, 94,4 kG).

Die Reihenfolgen der Kopplungskonstanten im  $^1\text{H}$ -NMR stimmen mit den Reihenfolgen der Kopplungspartner im COSY überein.

#### 5.4.2. $^2\text{H}$ -NMR-Spektrometrie

Gerät: Bruker AM-400 (61,4 MHz, 94,4 kG)

Lösungsmittel:  $\text{CHCl}_3$ .

Die chemischen Verschiebungen sind in  $\delta$ -Werten bezogen auf Tetramethylsilan mit Deuteriochloroform ( $\delta = 7,24$ ) als innerem Standard angegeben.

#### 5.4.3. $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrometrie

Gerät: Bruker AM-400 (100,6 MHz, 94,4 kG)

Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ .

Die chemischen Verschiebungen sind in  $\delta$ -Werten bezogen auf Tetramethylsilan mit Deuteriochloroform ( $\delta = 77,00$ ) als innerem Standard angegeben.

Zur weiteren Auswertung zog man DEPT- sowie C-H-korrelierte 2D-NMR Spektren heran.

#### 5.4.4. $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrometrie

Gerät: Bruker WP-80 (75,4 MHz, 18,8 kG)

Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ .

Die chemischen Verschiebungen sind in  $\delta$ -Werten bezogen auf  $\text{CFCl}_3$  mit Hexafluorbenzol ( $\delta = -163,0$ ) als innererem Standard angegeben.

#### 5.5. Infrarotspektrometrie (IR)

Gerät: Perkin Elmer Gitterspektrometer 257.

Meßbereich:  $4000\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$  und  $2000\text{--}625\text{ cm}^{-1}$ .

Die Substanzen wurden als KBr-Preßling, als Film zwischen NaCl-Platten oder in Lösung vermessen.

#### 5.6. Massenspektrometrie (MS)

Gerät: Varian MAT CH 5.

Die Massenspektren wurden bei 70eV gemessen. Es sind nur die charakteristischen Fragmente aufgeführt bzw. solche, deren Intensität größer als 10% ist.

### 5.7. Schmelzpunktbestimmung (Fp.)

Gerät: Apparatur nach Dr. Tottoli (Fa. Büchi).

Die angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

abgeschm. = abgeschmolzenes Schmelzpunktröhrchen.

### 5.8. Siedepunkte (Kp.)

Als Siedepunkte sind die am Destillenkopf gemessenen Werte angegeben. Sie sind nicht korrigiert; der Druck ist in der Regel in mm Hg angegeben. Keine Angabe bedeutet Normaldruck.

### 5.9. Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium Ilse Beetz in 8640 Kronach durchgeführt.

### 5.10. Photolysen

Photolysen der Tosylhydrazone wurden in einem Duranglas-Ringgefäß mit einem Quarzhochdruckbrenner (TQ 150W) der Quarzlampengesellschaft Hanau durchgeführt. Der Hg-Brenner wurde in einem Kühlmantel aus Quarz mit Wasser gekühlt; das Belichtungsgefäß wurde ebenfalls mit Wasser gekühlt.

### 5.11. Autoklaven

Gerät: 150 ml Monelstahlautoklav mit Glaseinsatz, Manometer (max. Betriebsdruck je nach Temperatur mindestens 100 bar) und Rühr-Heizwerk.

Hersteller: Roth.

### 5.12. Spaltrohrkolonne

Gerät: Fischer-Spaltrohr-System HMS 500, Patent Nr. 2023037, mit einstellbarem Rücklaufverhältnis.  
Kolonnenlänge: 1 m.

## 6. Synthesen und Reaktionen

### 6.1. Synthesen monosilylierter Bicyclo[2.2.1]heptylderivate

#### 6.1.1. 5-Trichlorsilylbicyclo[2.2.1]hept-2-en 41 und 42.<sup>45,46,16,47,23</sup>

Durchführung: (Der apparative Aufbau ist in Kap. 6.2.4. beschrieben.) 120 g (0,713 mol) käufliches 96%-iges Vinyltrichlorsilylan 40 wurden auf 95-100°C erhitzt und unter Rühren 50 g (0,756 mol) frisch hergestelltes, auf -78°C gekühltes Cyclopentadien 39 langsam zugetropft (ca. 1 Tropfen pro sek.). Anschließend rührte man bei 110°C 1 Stunde. AGC (31 m OV 1, 150°C):

| $t_R$    | Anteile | Substanz                                    |
|----------|---------|---------------------------------------------|
| 4,8 Min. | 2,5%    | Dicyclopentadien                            |
| 6,9 Min. | 22,9%   | exo-Cl <sub>3</sub> Si-norbornen <u>41</u>  |
| 7,1 Min. | 74,6%   | endo-Cl <sub>3</sub> Si-norbornen <u>42</u> |

Aufarbeitung: Im Ölpumpenvakuum wurde das Produkt destilliert. Man isolierte zwei Fraktionen:

1. Vorlauf, Dicyclopentadien angereichert; Kp.<sub>0,55</sub>: 20-35°C
2. farbloses Produktgemisch aus 41 und 42; Kp.<sub>0,55</sub>: 42°C.

Ausbeute: 159 g (98%).

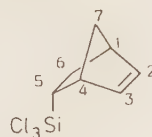
Die fraktionierte Feindestillation des Isomerengemischs erfolgte über eine 1 m Spaltrohrkolonne. Fraktionierungsparameter: Ölbadtemperatur: 72-79°C, Blasentemperatur: 72-79°C, Kolonnenmanteltemperatur: 63-72°C, Kolonnenkopftemperatur: 64-74°C, Druck: 1-2 Torr, Rücklaufverhältnis: 20:1, Dauer: 1 Woche.

Auf diese Weise ließ sich das endo-Isomere 42 in der Blase auf über 96% anreichern. Es kristallisierte bei -30°C aus. Die vereinigten Destillate des flüchtigeren exo-Isomeren 41 lieferten nach einem zweiten Destillationsdurchgang 41 in 98,5%-iger Reinheit.

Spektren, endo-5-Trichlorsilyl-2-norbornen 42

<sup>1</sup>H-NMR: 80 MHz (CDCl<sub>3</sub>)

| δ         | Integral | Form | Kopplung (Hz) | Zuordnung |
|-----------|----------|------|---------------|-----------|
| 1,23      | 1        | dm   | 8,2           | 7-H       |
| 1,35      | 1        | dm   | 9,2           | 6-H       |
| 1,53      | 1        | dm   | 8,2           | 7-H       |
| 1,80-2,25 | 2        | k    |               | 5,6-H     |
| 3,06      | 1        | m    |               | 1-H       |
| 3,28      | 1        | m    |               | 4-H       |
| 6,10      | 2        | k    |               | 2,3-H     |



42

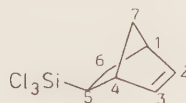
IR: Film, (cm<sup>-1</sup>)

3150, 3070, 2980, 2950, 2920, 2880, 2575, 1465, 1450, 1338, 1298, 1285, 1255, 1240, 1120, 1180, 1153, 1128, 1097, 1035, 990, 970, 958, 948, 930, 917, 907, 893, 830, 815, 780, 725, 711, 640.

Spektren, exo-5-Trichlorsilyl-2-norbornen 41

<sup>1</sup>H-NMR: 80 MHz (CDCl<sub>3</sub>)

| δ         | Integral | Form | Kopplung (Hz) | Zuordnung |
|-----------|----------|------|---------------|-----------|
| 1,07-1,60 | 4        | k    |               | 5,6,7-H   |
| 1,93      | 1        | m    |               | 6-H       |
| 3,14      | 2        | k    |               | 1,4-H     |
| 6,10      | 1        | dd   | 5,3/2,9       | 2,3-H     |
| 6,25      | 1        | dd   | 5,3/2,9       | 2,3-H     |



41

IR: Film, (cm<sup>-1</sup>)

3150, 3080, 2990, 2960, 2950, 2925, 2890, 1575, 1468, 1462, 1455, 1445, 1341, 1298, 1285, 1270, 1261, 1250, 1210, 1205, 1188, 1158, 1154, 1133, 1115, 1104, 1028, 999, 983, 963, 939, 925, 910, 905, 900, 897, 855, 820, 783, 745, 730, 705, 630.

6.1.2. exo-5-Trimethylsilylbicyclo[2.2.1]hept-2-en  
43. 46,16,47,23)

Durchführung: Die Apparatur zur Methylierung bestand aus einem 1-l Dreihalskolben mit Rückflußkühler,  $\text{CaCl}_2$ -Trockenrohr, KPG-Rührer und Gaseinleitungsrohr bzw. Tropftrichter mit Druckausgleich. 14,4 g (0,592 mol) Magnesiumspäne wurden in 200 ml Ether suspendiert und unter kräftigem Rühren 59,6 g (0,628 mol) Methylbromid derart eingeleitet, daß ein zügiger Rückfluß stattfand. Zur generierten Grignardverbindung tropfte man eine Lösung aus 30,0 g (0,132 mol) exo-5-Trichlorsilylnorbornen 41 in 100 ml abs. Ether und ließ 24 Std. unter Rückfluß kräftig rühren.

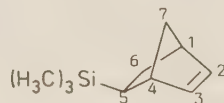
Aufarbeitung: Die Hydrolyse erfolgte durch Zutropfen eisgekühlter 2-m Salzsäure. Die Phasen wurden getrennt, die wäßrige ausgeethert, die vereinigten organischen Phasen neutral gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Der Ether wurde abrotiert. Fraktionierte Destillation im Wasserstrahlvakuum lieferte exo-5-Trimethylsilyl-2-norbornen 43. Kp.<sub>16</sub>: 65°C.

Ausbeute: 19,3 g (88%).

AGC (31 m OV 1, 170°C):  $t_R = 4,4$  Min.; 98%.

$^1\text{H-NMR}$ : 80 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )

| $\delta$  | Integral | Form | Kopplung (Hz) | Zuordnung                    |
|-----------|----------|------|---------------|------------------------------|
| 0,00      | 9        | s    | -             | - $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ |
| 0,33      | 1        | m    |               | endo-5                       |
| 0,90-1,30 | 3        | k    |               | endo-6, 7-H                  |
| 1,54      | 1        | ddd  | 11,4/6,0/3,6  | exo-6                        |
| 2,75      | 1        | m    |               | 4-H                          |
| 2,90      | 1        | m    |               | 1-H                          |
| 5,89      | 1        | dd   | 5,8/3,0       | 2,3-H                        |
| 6,13      | 1        | dd   | 5,8/3,0       | 2,3-H                        |



IR: Film, ( $\text{cm}^{-1}$ )

3135, 3060, 2970, 2950, 2930, 2910, 2900, 2865, 1570, 1568, 1560, 1465, 1450, 1410, 1337, 1320, 1290, 1280, 1265, 1252, 1200, 1195, 1182, 1157, 1107, 1098, 1022, 990, 980, 957, 936, 920, 895, 857, 835, 807, 780, 758, 748, 723, 692, 670, 632.

6.1.3. endo-5-Trimethylsilylbicyclo[2.2.1]hept-2-en  
44. 46,16,47,23,48)

Ansatz: 50,0 g (0,220 mol) endo-5-Trichlorsilylnorbornen 42  
26,7 g (1,099 mol) Magnesiumspäne  
110,6 g (1,165 mol) Methylbromid  
2 \* 330 ml abs. Ether

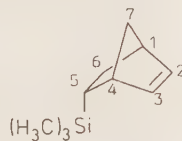
Die Durchführung erfolgte analog der Vorschrift von 6.1.2., die Reaktionszeit betrug jedoch 85 Std.. Aufarbeitung wie bei 6.1.2.. Kp.<sub>14</sub>: 66°C.

Ausbeute: 28,9 g (79%).

AGC (31 m OV 1, 170°C):  $t_R = 4,4$  Min.; 96%.

<sup>1</sup>H-NMR: 80 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )

| $\delta$  | Integral | Form | Kopplung (Hz) | Zuordnung                          |
|-----------|----------|------|---------------|------------------------------------|
| -0,07     | 9        | s    | -             | -Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| 0,80-1,23 | 3        | k    |               | 5x, 6n, 7-H                        |
| 1,42      | 1        | dm   | 8,0           | 7-H                                |
| 1,90      | 1        | m    |               | exo-6                              |
| 2,92      | 2        | k    |               | 1,4-H                              |
| 5,95      | 2        | k    |               | 2,3-H                              |



44

Das endo-5-Me<sub>3</sub>Si Substitutionsmuster wurde von Gassend et. al.<sup>48)</sup> durch ausführliche NMR-Untersuchungen bewiesen.

<sup>1</sup>H-NMR: 300 MHz Lösungsmittelangabe fehlte

| δ    | Integral | Form   | Kopplung (Hz)               | Zuordnung |
|------|----------|--------|-----------------------------|-----------|
| 1,03 | 1        | dddd   | 10,8/5,6/1,8/0,5            | endo-6    |
| 1,13 | 1        | ddd    | 9,3/5,6/2,9                 | exo-5     |
| 1,22 | 1        | dt     | 7,7/1,6/0,7                 | anti-7    |
| 1,50 | 1        | dt     | 7,7/1,8/0,3                 | syn-7     |
| 1,95 | 1        | ddd    | 10,8/9,3/3,8                | exo-6     |
| 2,95 | 1        | dddddd | 3,8/2,9/1,8/1,6/1,2/0,9/0,5 | 1-H       |
| 3,02 | 1        | tdddd  | 2*2,9/1,8/1,6/1,2/0,9       | 4-H       |
| 5,97 | 1        | ddm    | 5,7/2,9/1,2/0,7/0,3         | 3-H       |
| 6,01 | 1        | ddm    | 5,7/2,9/1,2/0,7/0,3         | 2-H       |

IR: Film, (cm<sup>-1</sup>)

3145, 3065, 2980, 2960, 2940, 2910, 2870, 1475, 1455, 1445, 1407, 1337, 1285, 1250, 1213, 1182, 1152, 1128, 1095, 1037, 987, 966, 957, 945, 933, 915, 882, 850, 830, 808, 780, 760, 747, 713, 690, 670, 634.

6.1.4. exo-6-Trimethylsilylbicyclo[2.2.1]heptan-exo-2-ol 23  
und exo-5-Trimethylsilylbicyclo[2.2.1]heptan-exo-2-ol  
24. 15)

Ansatz der Hydroborierung:

3,5 g (92,5 mmol) Natriumborhydrid

10,5 g (73,4 mmol) Bortrifluorid-diethyletherat (3,7 Äquiv.)

15 ml abs. Diglyme

10,0 g (60,1 mmol) exo-5-Trimethylsilyl-2-norbornen 43

50 ml abs. Tetrahydrofuran (THF)

Durchführung: Die Hydroborierung des exo-5-Trimethylsilyl-2-norbornens 43 erfolgte analog der Vorschrift von 6.2.9..

Ansatz der Oxidation des Alkylborans:

10 g Kaliumhydroxid in 36 ml H<sub>2</sub>O (ca. 5-m)

12 g (106 mmol) 30%-ige Wasserstoffperoxidlösung

Durchführung: Die Oxidation des Alkylborans und anschließende Aufarbeitung erfolgte analog der Vorschrift von 6.2.9..

Ausbeute an Rohprodukt: 10,7 g (58,0 mmol, 96,5%).

AGC (44 m CW 20M, 140°C):

| t <sub>R</sub> | Anteile | Substanz                                          |
|----------------|---------|---------------------------------------------------|
| 33,4 Min.      | 0,5%    | endo-6-Trimethylsilyl-exo-2-norbornanol <u>45</u> |
| 35,0 Min.      | 30%     | exo-6-Trimethylsilyl-exo-2-norbornanol <u>23</u>  |
| 35,8 Min.      | 69%     | exo-5-Trimethylsilyl-exo-2-norbornanol <u>24</u>  |
| 37,9 Min.      | 0,3%    | endo-5-Trimethylsilyl-exo-2-norbornanol <u>26</u> |

Die endo-Alkohole 45 und 26 entstammten einer Verunreinigung des Ausgangsmaterials durch 44. Die Trennung der isomeren Norbornanole gelang mittels LPLC auf Kieselgel mit Ether/Hexan 35:65. Das 2,6-Isomere hatte dabei die kürzere Retentionszeit.

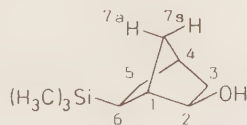
Das Lösungsmittel wurde am Rotavapor abgezogen. Die farblosen Feststoffe wurden zur Reinigung von Polymerrückständen bei 0,01 Torr und 120°C sublimiert.

Die folgenden Angaben beziehen sich auf 23: Fp.: 66°C.

Ausbeute: 2,92 g (26,3% bezügl. des eingesetzten Alkens).

$^1\text{H-NMR}$ : 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )

| $\delta$ | Integral | Form  | Kopplung (Hz)    | Zuordnung                   |
|----------|----------|-------|------------------|-----------------------------|
| -0,05    | 9        | s     | -                | $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ |
| 0,23     | 1        | ddd   | 9,4/7,5/1,5      | endo-6                      |
| 1,05     | 1        | ddq   | 10,0/2,3/1,5     | syn-7                       |
| 1,18     | 1        | dddd  | 12,2/9,0/2,3/1,0 | endo-5                      |
| 1,27     | 2        | k     |                  | exo-5, exo-3                |
| 1,48     | 1        | dquin | 10,0/1,7         | anti-7                      |
| 1,52     | 1        | s, br | -                | OH                          |
| 1,65     | 1        | ddd   | 13,4/6,7/2,2     | endo-3                      |
| 2,03     | 1        | s, br |                  | 1-H                         |
| 2,27     | 1        | tm    | ca. 4,0          | 4-H                         |
| 3,71     | 1        | dm    | 6,7              | endo-2                      |



23

IR:  $\text{CCl}_4$ , ( $\text{cm}^{-1}$ )

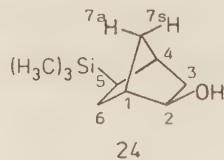
3620, 3520-3200, 2975, 2960, 2940, 2920, 2905, 2875, 1475, 1470, 1460, 1445, 1420, 1407, 1395, 1350, 1340, 1320, 1315, 1310, 1300, 1265, 1255, 1235, 1225, 1200, 1170, 1130, 1120, 1105, 1070, 1045, 1025, 997, 970, 960, 940, 929, 920, 909, 860, 835, 693, 620.

Die folgenden Angaben beziehen sich auf 24: Fp.: 114°C.

Ausbeute: 6,43 g (58% bezügl. des eingesetzten Alkens).

$^1\text{H-NMR}$ : 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )

| $\delta$ | Integral | Form  | Kopplung (Hz)    | Zuordnung                   |
|----------|----------|-------|------------------|-----------------------------|
| -0,08    | 9        | s     | -                | $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ |
| 0,31     | 1        | ddd   | 9,8/7,5/1,5      | endo-5                      |
| 1,08     | 1        | ddq   | 10,0/2,7/1,5     | anti-7                      |
| 1,25     | 1        | dddd  | 12,2/9,8/2,2/0,7 | endo-6                      |
| 1,32     | 2        | k     |                  | exo-3, exo-6                |
| 1,43     | 1        | dquin | 10,0/1,7         | syn-7                       |
| 1,58     | 1        | s, br | -                | -OH                         |
| 1,72     | 1        | ddd   | 12,8/7,9/2,7     | endo-3                      |
| 2,15     | 1        | dm    | 4,0              | 1-H                         |
| 2,18     | 1        | dm    | 4,2              | 4-H                         |
| 3,79     | 1        | ddm   | 6,8/2,0          | endo-2                      |

IR:  $\text{CCl}_4$ , ( $\text{cm}^{-1}$ )

3620, 3520-3200, 2960, 2910, 2875, 1470, 1460, 1443, 1405, 1370, 1340, 1315, 1303, 1280, 1265, 1255, 1240, 1225, 1205, 1195, 1170, 1154, 1147, 1133, 1055, 1043, 996, 975, 965, 937, 920, 910, 902, 885, 880, 865, 840, 693, 653, 610.

6.1.5. exo-6-Trimethylsilyl-exo-3-deuterobicyclo[2.2.1]heptan-exo-2-ol 23-D und exo-5-Trimethylsilyl-exo-3-deuterobicyclo[2.2.1]heptan-exo-2-ol 24-D.

Ansatz der Deuteroborierung:

1,00 g (23,9 mmol) Natriumbordeuterid  
 3,25 g (22,7 mmol) Bortrifluorid-diethyletherat (3,8 Äquiv.)  
 5 ml abs. Diglyme  
 3,00 g (18,0 mmol) exo-5-Trimethylsilyl-2-norbornen 43  
 15 ml abs. Tetrahydrofuran (THF)

Durchführung: Die Deuteroborierung des exo-5-Trimethylsilyl-2-norbornens 43 erfolgte analog der Vorschrift von 6.2.9..

Ansatz der Oxidation des Alkylborans:

1,50 g Kaliumhydroxid in 5,5 ml H<sub>2</sub>O (ca. 5-m)

4,0 g (35,3 mmol) 30%-ige Wasserstoffperoxidlösung

Die Oxidation des Alkylborans und anschließende Aufarbeitung erfolgte analog der Vorschrift von 6.2.9..

Ausbeute an Rohprodukt: 3,24 g (97,1%).

Die Isolierung der 2,6- und 2,5-Isomeren gelang analog der Vorschrift von 6.1.4..

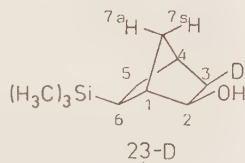
Die folgenden Angaben beziehen sich auf 23-D:

Ausbeute: 840 mg (25,1% bezügl. des eingesetzten Alkens).

<sup>1</sup>H-NMR: 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)

| δ     | Integral | Form  | Kopplung (Hz)    | Zuordnung                          |
|-------|----------|-------|------------------|------------------------------------|
| -0,03 | 9        | s     | -                | -Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| 0,23  | 1        | ddd   | 9,5/7,5/1,5      | endo-6                             |
| 1,05  | 1        | ddq   | 10,0/2,2/1,5     | syn-7                              |
| 1,19  | 1        | dddd  | 11,6/9,5/2,2/0,7 | endo-5                             |
| 1,27  | 1        | ddd   | 11,6/7,5/3,5     | exo-5                              |
| 1,48  | 1        | dquin | 10,0/1,7         | anti-7                             |
| 1,55  | 1        | s, br | -                | OH                                 |
| 1,63  | 1        | dm    | 6,7              | endo-3                             |
| 2,04  | 1        | s, br |                  | 1-H                                |
| 2,28  | 1        | dm    | 3,5              | 4-H                                |
| 3,71  | 1        | dt    | 6,7/1,1          | endo-2                             |

Deuterierungsgrad: >90%.



IR: KBr-Preßling, (cm<sup>-1</sup>)

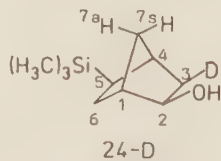
3600-3150, 3000, 2980, 2960, 2910, 2890, 2865, 2850, 2195, 1470, 1455, 1430, 1425, 1420, 1410, 1400, 1345, 1340, 1320, 1305, 1295, 1293, 1288, 1275, 1268, 1252, 1245, 1220, 1185, 1160, 1130, 1126, 1113, 1078 br., 1050, 1030, 1005, 995, 973, 950, 927, 915, 905, 890, 855, 840-825, 790, 780, 760, 748, 690, 670, 615.

Die folgenden Angaben beziehen sich auf 24-D:

Ausbeute: 1,99 g (59,6% bezügl. des eingesetzten Alkens).

$^1\text{H-NMR}$ : 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )

| $\delta$ | Integral | Form  | Kopplung (Hz)    | Zuordnung                   |
|----------|----------|-------|------------------|-----------------------------|
| -0,05    | 9        | s     | -                | $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ |
| 0,32     | 1        | ddd   | 9,7/7,0/1,7      | endo-5                      |
| 1,08     | 1        | ddq   | 10,0/2,7/1,5     | anti-7                      |
| 1,25     | 1        | dddd  | 12,2/9,7/2,0/0,7 | endo-6                      |
| 1,34     | 1        | ddd   | 12,2/7,0/4,2     | exo-6                       |
| 1,43     | 1        | dquin | 10,0/1,7         | syn-7                       |
| 1,50     | 1        | s, br | -                | -OH                         |
| 1,71     | 1        | dm    | 7,0              | endo-3                      |
| 2,15     | 1        | d, br | 4,2              | 1-H                         |
| 2,18     | 1        | s, br |                  | 4-H                         |
| 3,80     | 1        | d, br | 7,0              | endo-2                      |



IR: KBr-Preßling, ( $\text{cm}^{-1}$ )

3600-3100, 3000-2920, 2900, 2875, 2865, 2190, 1470, 1458, 1450-1405, 1345, 1312, 1300, 1290, 1280, 1260, 1250, 1225, 1215, 1185, 1152, 1135, 1125, 1105, 1080, 1055, 1042, 1030, 1010, 995, 974, 945, 935, 918, 913, 908, 900, 880, 857, 835, 810, 778, 765, 750, 738, 690, 647.

6.1.6. endo-6-Trimethylsilylbicyclo[2.2.1]heptan-exo-2-ol

45 und endo-5-Trimethylsilylbicyclo[2.2.1]heptan-exo-2-ol 26.<sup>15)</sup>

Ansatz der Hydroborierung:

7,0 g (185 mmol) Natriumborhydrid

21,0 g (146,8 mmol) Bortrifluoriddiethyletherat (3,7 Äquiv.)

30 ml abs. Diglyme

20,0 g (120,2 mmol) endo-5-Trimethylsilyl-2-norbornen 44

100 ml abs. Tetrahydrofuran (THF)

Durchführung: Die Hydorborierung des endo-5-Trimethylsilyl-2-norbornens 44 erfolgte analog der Vorschrift von 6.2.9..

Ansatz der Oxidation:

20 g Kaliumhydroxid in 72 ml H<sub>2</sub>O (ca. 5-m)

24 g (212 mmol) 30%-ige Wasserstoffperoxidlösung

Die Oxidation des Alkylborans und anschließende Aufarbeitung erfolgte analog der Vorschrift von 6.2.9..

Ausbeute an Rohprodukt: 21,9 g (98,8%).

AGC (44 m CW 20M, 140°C):

| $t_R$     | Anteile | Substanz                                          |
|-----------|---------|---------------------------------------------------|
| 33,4 Min. | 45%     | endo-6-Trimethylsilyl-exo-2-norbornanol <u>45</u> |
| 35,0 Min. | 0,5%    | exo-6-Trimethylsilyl-exo-2-norbornanol <u>23</u>  |
| 35,8 Min. | 2,5%    | exo-5-Trimethylsilyl-exo-2-norbornanol <u>24</u>  |
| 37,9 Min. | 52%     | endo-5-Trimethylsilyl-exo-2-norbornanol <u>26</u> |

Da das Ausgangsmaterial 44 noch Anteile von 43 enthielt, wurden die exo-Alkohole 23 und 24 ebenfalls gebildet. Die Trennung der isomeren Norbornanole gelang per LPLC auf Kieselgel mit Ether/Hexan 40:60. 45 hatte dabei eine kürzere Retentionszeit als 26. Die farblosen Feststoffe wurden zur Reinigung von Polymerrückständen bei 0,01 Torr und 120°C sublimiert.

Die folgenden Angaben beziehen sich auf 45: Fp.: 68,5°C.

Ausbeute: 8,91 g (40,2% bezügl. des eingesetzten Alkens).

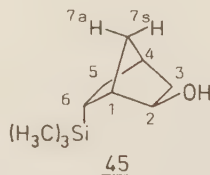
IR: CC1<sub>4</sub>, (cm<sup>-1</sup>)

3620, 3520-3200, 2980, 2970, 2960, 2910, 2880, 2860, 1475, 1460, 1443, 1405, 1385, 1338, 1318, 1295, 1268, 1255, 1227, 1200, 1180, 1175, 1140, 1125, 1110, 1070, 1055, 1045, 1014, 995, 982, 958, 947, 930, 920, 903, 850, 835, 692, 673, 615.

$^1\text{H-NMR}$ : 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )

| $\delta$ | Integral | Form  | Kopplung (Hz)                                | Zuordnung                   |
|----------|----------|-------|----------------------------------------------|-----------------------------|
| -0,02    | 9        | s     | -                                            | $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ |
| 0,89     | 1        | ddd   | über- 13,5/6,0/4,2<br>lag. 14,5/6,0/1,8      | exo-6                       |
| 0,91     | 1        | ddd   |                                              | endo-5                      |
| 1,12     | 1        | ddq   | 9,5/2,5/1,3                                  | anti-7                      |
| 1,25     | 1        | dm    | 13,0                                         | exo-3                       |
| 1,35     | 1        | s, br | -                                            | -OH                         |
| 1,57     | 1        | ddd   | über- 13,0/6,7/2,5<br>lag. 14,5/13,5/4,5/3,0 | endo-3                      |
| 1,61     | 1        | dddd  |                                              | exo-5                       |
| 1,67     | 1        | dq    | 9,5/1,5                                      | syn-7                       |
| 2,22     | 1        | dt    | 4,2/1,5                                      | 1-H                         |
| 2,28     | 1        | tm    | 4,5                                          | 4-H                         |
| 3,90     | 1        | d, br | 6,7                                          | endo-2                      |

Auffallend ist die sehr große  
vicinale Kopplung exo-5/exo-6-H.



Die folgenden Angaben beziehen sich auf 26: Fp.: 60,0°C.

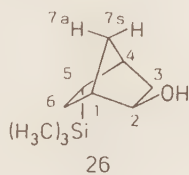
Ausbeute: 10,11 g (45,6% bezügl. des eingesetzten Alkens).

IR:  $\text{CCl}_4$ , ( $\text{cm}^{-1}$ )

3620, 3520-3200, 2970, 2950, 2940, 2905, 2880, 2850, 1460, 1448, 1415, 1347, 1340, 1315, 1310, 1255, 1200, 1170, 1155, 1125, 1110, 1068, 1048, 1000, 980, 962, 948, 935, 925, 902, 860, 840, 692, 662.

$^1\text{H-NMR}$ : 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )

| $\delta$ | Integral | Form  | Kopplung (Hz)    | Zuordnung                   |
|----------|----------|-------|------------------|-----------------------------|
| -0,05    | 9        | s     | -                | $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ |
| 0,78     | 1        | dddd  | 12,2/6,8/3,5/2,6 | exo-5                       |
| 0,89     | 1        | ddd   | 12,3/6,8/1,7     | endo-6                      |
| 1,14     | 1        | ddq   | 9,4/2,7/1,3      | anti-7                      |
| 1,17     | 1        | ddtd  | 13,5/4,5/2,6/0,6 | exo-3                       |
| 1,63     | 1        | dm    | 9,4              | syn-7                       |
| 1,65     | 1        | s, br | -                | -OH                         |
| 1,67     | 1        | td    | 12,3/5,0         | exo-6                       |
| 1,84     | 1        | ddd   | 13,5/6,8/2,7     | endo-3                      |
| 2,17     | 1        | d, br | 5,0              | 1-H                         |
| 2,29     | 1        | ddm   | 4,5/3,5          | 4-H                         |
| 3,64     | 1        | dtd   | 6,8/2,6/1,3      | endo-2                      |



6.1.7. endo-6-Trimethylsilyl-exo-3-deuterobicyclo[2.2.1]-heptan-exo-2-ol 45-D und endo-5-Trimethylsilyl-exo-3-deuteriobicyclo[2.2.1]heptan-exo-2-ol 26-D.

Ansatz der Deuteroborierung:

400 mg (9,57 mmol) Natriumborodeuterid  
 1,30 g (9,10 mmol) Bortrifluorid-diethyletherat (3,6 Äquiv.)  
 2 ml abs. Diglyme  
 1250 mg (7,52 mmol) endo-5-Trimethylsilyl-2-norbornen 44  
 6 ml abs. Tetrahydrofuran (THF)

Durchführung: Die Deuteroborierung des endo-5-Trimethylsilyl-2-norbornens 44 erfolgte analog der Vorschrift von 6.2.9..

Ansatz der Oxidation:

600 mg Kaliumhydroxid in 2,2 ml H<sub>2</sub>O (ca. 5-m)

1,5 g (13,2 mmol) 30%-ige Wasserstoffperoxidlösung

Die Oxidation des Alkylborans und anschließende Aufarbeitung erfolgte analog der Vorschrift von 6.2.9..

Ausbeute an Rohprodukt: 1368 mg (98,1%).

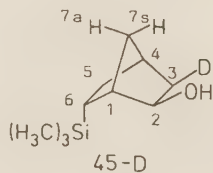
Die Isolierung der isomeren Norbornanole 26-D und 45-D gelang analog der Vorschrift von 6.1.6..

Die folgenden Angaben beziehen sich auf 45-D:

Ausbeute: 556 mg (39,9% bezügl. des eingesetzten Alkens).

<sup>1</sup>H-NMR: 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)

| δ     | Integral | Form  | Kopplung (Hz) | Zuordnung                          |
|-------|----------|-------|---------------|------------------------------------|
| -0,02 | 9        | s     | -             | -Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| 0,89  | 1        | ddd   | 13,5/6,0/4,2  | exo-6                              |
| 0,91  | 1        | ddd   | 14,5/6,0/1,8  | endo-5                             |
| 1,12  | 1        | ddq   | 9,5/2,5/1,5   | anti-7                             |
| 1,38  | 1        | s, br | -             | -OH                                |
| 1,57  | 1        | ddm   | 6,7/2,5       | endo-3                             |
| 1,62  | 1        | ddd   | 14,5/13,5/4,5 | exo-5                              |
| 1,67  | 1        | dq    | 9,5/1,5       | syn-7                              |
| 2,22  | 1        | dm    | 3,5           | 1-H                                |
| 2,28  | 1        | dm    | 3,8           | 4-H                                |
| 3,90  | 1        | d, br | 6,7           | endo-2                             |



IR: KBr-Preßling, (cm<sup>-1</sup>)

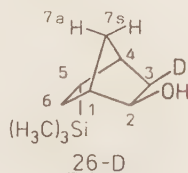
3500-3040, 2960, 2940, 2920, 2910, 2880, 2860, 2825, 2185, 1500-1370, 1355, 1340, 1310, 1300, 1290, 1285, 1280, 1263, 1250, 1244, 1240, 1230, 1200, 1195, 1182, 1165, 1160, 1115, 1000, 1060 br., 1040, 1010, 997, 990, 973, 947, 940, 920, 913, 890, 870, 830 br., 786, 780, 770, 757, 753, 750, 743, 715, 705, 695, 692, 685, 680, 663, 650.

Die folgenden Angaben beziehen sich auf 26-D:

Ausbeute: 643 mg (46,1% bezügl. des eingesetzten Alkens).

$^1\text{H-NMR}$ : 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )

| $\delta$ | Integral | Form  | Kopplung (Hz)                  | Zuordnung                          |
|----------|----------|-------|--------------------------------|------------------------------------|
| -0,04    | 9        | s     | -                              | -Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| 0,80     | 1        | ddd   | 12,2/6,8/3,5                   | exo-5                              |
| 0,90     | 1        | ddd   | 12,3/6,8/1,5                   | endo-6                             |
| 1,16     | 1        | ddq   | 9,5/2,7/1,3                    | anti-7                             |
| 1,45     | 1        | s, br | -                              | -OH                                |
| 1,64     | 1        | dm    | } über- 9,5<br>lagert 12,3/5,0 | syn-7                              |
| 1,68     | 1        | td    |                                | exo-6                              |
| 1,85     | 1        | dm    | 6,8                            | endo-3                             |
| 2,20     | 1        | d, br | 5,0                            | 1-H                                |
| 2,30     | 1        | dm    | 3,5                            | 4-H                                |
| 3,65     | 1        | d, br | 6,8                            | endo-2                             |



IR: KBr-Preßling, ( $\text{cm}^{-1}$ )

3600-3100, 3050, 2970-2930, 2910, 2880, 2855, 2195, 2185, 1475, 1465, 1460, 1440, 1410, 1353, 1347, 1342, 1315, 1305, 1295, 1265, 1253, 1210, 1195, 1160, 1135, 1125, 1108, 1075, 1065, 1017, 1013, 1000, 977, 947, 940, 930, 919, 910, 900, 897, 873, 855, 852, 848, 840, 834, 825, 808, 780, 755, 750, 740, 688, 655.

#### 6.1.8. exo-6-Trimethylsilylbicyclo[2.2.1]heptan-exo-2-yl-4-nitrobenzoat 29.

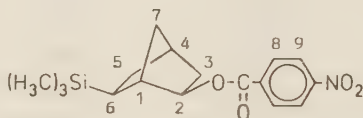
Durchführung: 626 mg (3,37 mmol) 4-Nitrobenzoylchlorid wurden bei 0°C in 8 ml abs. Pyridin gelöst und ca. 10 Min. gerührt, bis sich eine weißliche Suspension gebildet hatte. 415 mg (2,25 mmol) exo-6-Trimethylsilyl-exo-2-norbornanol 23 wurden hinzugefügt und unter Feuchtigkeitsausschluß zunächst 2 Std. bei 0°C, dann über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung: Man verfuhr analog der Vorschrift von 6.2.11.. Der Ester fiel nach Umkristallisieren aus Hexan in Form

cremefarbener Blättchen an. Fp.: 111°C.

Ausbeute: 608 mg (81%).

<sup>1</sup>H-NMR: 80 MHz (CDCl<sub>3</sub>)

| δ       | Integral | Form | Kopplung (Hz) | Zuordnung                          |
|---------|----------|------|---------------|------------------------------------|
| 0,00    | 9        | s    | -             | -Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| 0,45    | 1        | tm   | 8,4           | endo-6                             |
| 1,1-1,7 | 5        | k    |               | exo-3,5,7-H                        |
| 1,90    | 1        | ddm  | 13,6/6,8      | endo-3                             |
| 2,38    | 2        | k    |               | 1,4-H                              |
| 4,87    | 1        | dm   | 6,8           | endo-2                             |
| 8,19    | 2        | AA'  | 9,0           | 8-H                                |
| 8,25    | 2        | BB'  | 9,0           | 9-H                                |



29

IR: KBr-Preßling, (cm<sup>-1</sup>)

3120, 3090, 3070, 3045, 3030, 2970, 2960, 2940, 2925, 2905, 2885, 2875, 2860, 2840, 1705 br., 1605, 1598, 1525 br., 1470, 1450, 1435, 1408, 1403, 1375, 1368, 1362, 1353, 1350, 1345, 1340, 1325, 1320, 1298, 1287, 1260, 1250, 1243, 1235, 1195, 1192, 1165, 1120, 1110, 1103, 1095, 1090, 1088, 1080, 1055, 1040, 1015, 1010, 1003, 980, 973, 960, 945, 930, 920, 915, 902, 895, 870, 865, 855, 850, 845, 833, 785, 780, 772, 750, 717, 710, 705, 685.

Elementaranalyse:

Bruttoformel: C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>4</sub>Si

Molmasse: 333,46 g/mol

berechnet: 61,23% C; 6,95% H; 4,20% N

gefunden: 61,08% C; 6,83% H; 4,04% N

6.1.9. exo-6-Trimethylsilyl-exo-3-deutero-bicyclo[2.2.1]-heptan-exo-2-yl-4-nitrobenzoat 29-D.

Ansatz:

600 mg (3,24 mmol) exo-6-Trimethylsilyl-exo-3-deutero-exo-2-norbornanol 23-D

901 mg (4,85 mmol) 4-Nitrobenzoylchlorid (1,5 Äquiv.)

10 ml abs. Pyridin

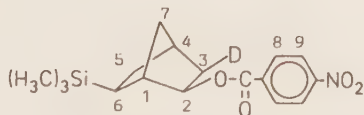
Durchführung: analog der Vorschrift von 6.1.8.,

Aufarbeitung: analog der Vorschrift von 6.2.11..

Ausbeute: 891 mg (82%).

$^1\text{H-NMR}$ : 80 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )

| $\delta$  | Integral | Form  | Kopplung (Hz) | Zuordnung                   |
|-----------|----------|-------|---------------|-----------------------------|
| 0,00      | 9        | s     | -             | $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ |
| 0,45      | 1        | tm    | 8,4           | endo-6                      |
| 1,15-1,40 | 3        | k     |               | 5x, 5n, 7-H                 |
| 1,57      | 1        | dm    | 10,0          | 7-H                         |
| 1,84      | 1        | dm    | 6,8           | endo-3                      |
| 2,38      | 2        | k     |               | 1,4-H                       |
| 4,87      | 1        | d, br | 6,8           | endo-2                      |
| 8,19      | 2        | AA'   | 9,0           | 8-H                         |
| 8,25      | 2        | BB'   | 9,0           | 9-H                         |



29-D

IR: KBr-Preßling, ( $\text{cm}^{-1}$ )

3140, 3125, 3090, 3060, 3040, 3005, 2980, 2970, 2960, 2940, 2930, 2920, 2900, 2890, 2875, 2860, 2195, 1715 br., 1613, 1608, 1547, 1540, 1537, 1533, 1528, 1523, 1475, 1460, 1453, 1415, 1362, 1355, 1350, 1345, 1330, 1325, 1305, 1295, 1280, 1255, 1245, 1230, 1215, 1208, 1200, 1140, 1120, 1075, 1060, 1057, 1043, 1022, 1015, 1008, 985, 976, 950, 930, 925, 917, 907, 895, 874, 855, 842, 833, 789, 779, 760, 752, 720, 690, 668, 610.

#### 6.1.10. endo-6-Trimethylsilylbicyclo[2.2.1]heptan-exo-2-yl-4-nitrobenzoat 30.

Ansatz:

200 mg (1,08 mmol) endo-6-Trimethylsilyl-exo-2-norbornanol

45

301 mg (1,62 mmol) 4-Nitrobenzoylchlorid (1,5 Äquiv.)

3 ml abs. Pyridin

Durchführung: analog der Vorschrift von 6.1.8.;

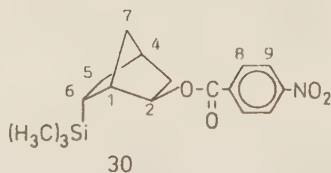
Aufarbeitung: analog der Vorschrift von 6.2.11..

Der Ester 30 fiel nach Umkristallisieren aus Hexan in Form cremefarbener Blättchen an. Fp.: 96,5°C.

Ausbeute: 286 mg (79%).

<sup>1</sup>H-NMR: 80 MHz (CDCl<sub>3</sub>)

| δ    | Integral | Form | Kopplung (Hz) | Zuordnung                          |
|------|----------|------|---------------|------------------------------------|
| 0,11 | 9        | s    | -             | -Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| 1,05 | 2        | k    |               | 5n,6x                              |
| 1,27 | 1        | dm   | 9,8           | 7-H                                |
| 1,70 | 4        | k    |               | 3x,3n,5x,7-H                       |
| 2,42 | 1        | m    |               | 4-H                                |
| 2,52 | 1        | dm   | 3,4           | 1-H                                |
| 5,08 | 1        | m    |               | endo-2                             |
| 8,19 | 2        | AA'  | 9,0           | 8-H                                |
| 8,22 | 2        | BB'  | 9,0           | 9-H                                |



IR: KBr-Preßling, (cm<sup>-1</sup>)

3130, 3100, 3075, 3010, 3000-2930, 2920, 2890, 2875, 1725 br., 1615, 1608, 1530 br., 1460, 1450, 1420, 1380, 1365, 1353, 1330, 1315, 1305-1270, 1265, 1250, 1230, 1210, 1180, 1155, 1135, 1127, 1113, 1067, 1037, 1030, 1024, 990, 980, 960, 953, 943, 928, 910, 885, 880-805, 798, 785, 762, 725, 705, 695, 685, 675, 620.

Elementaranalyse:

Bruttoformel: C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>4</sub>Si

Molmasse: 333,46 g/mol

berechnet: 61,23% C; 6,95% H; 4,20% N

gefunden: 60,40% C; 6,87% H; 4,18% N

6.1.11. endo-6-Trimethylsilyl-exo-3-deutero-bicyclo[2.2.1]-heptan-exo-2-yl-4-nitrobenzoat 30-D.

Ansatz:

200 mg (1,08 mmol) endo-6-Trimethylsilyl-exo-3-deutero-exo-2-norbornanol 45-D

300 mg (1,62 mmol) 4-Nitrobenzoylchlorid (1,5 Äquiv.)

3 ml abs. Pyridin

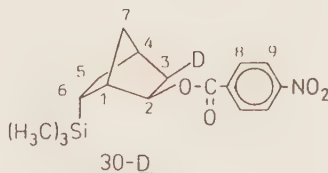
Durchführung: analog der Vorschrift von 6.1.8.;

Aufarbeitung: analog der Vorschrift von 6.2.11..

Ausbeute: 295 mg (82%).

$^1\text{H-NMR}$ : 80 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )

| $\delta$ | Integral | Form  | Kopplung (Hz) | Zuordnung                   |
|----------|----------|-------|---------------|-----------------------------|
| 0,11     | 9        | s     | -             | $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ |
| 1,05     | 2        | k     |               | 5n, 6x                      |
| 1,27     | 1        | dm    | 9,8           | 7-H                         |
| 1,73     | 3        | k     |               | 3n, 5x, 7-H                 |
| 2,42     | 1        | dm    | 3,6           | 4-H                         |
| 2,52     | 1        | dm    | 3,4           | 1-H                         |
| 5,08     | 1        | d, br | 7,0           | endo-2                      |
| 8,19     | 2        | AA'   | 9,0           | 8-H                         |
| 8,22     | 2        | BB'   | 9,0           | 9-H                         |



IR: KBr-Preßling, ( $\text{cm}^{-1}$ )

3100, 3070, 3045, 2980, 2960, 2945, 2935, 2920, 2890, 2865, 2845, 2180, 1710 br., 1605, 1595, 1520 br., 1445, 1405, 1395, 1382, 1368, 1362, 1345, 1320, 1310, 1302, 1290, 1285, 1280, 1275, 1264, 1250, 1240, 1235, 1205, 1183, 1170, 1163, 1160, 1155, 1125, 1116, 1103, 1090, 1075, 1055, 1030, 1010, 975, 945, 935, 922, 898, 880, 875, 860, 855-815, 810, 790, 785, 780, 750, 717, 695, 683, 658.

#### 6.1.12. exo-6-Trimethylsilylbicyclo[2.2.1]heptan-2-on 46.<sup>17,15)</sup>

Ansatz:

1,96 g (10,63 mmol) exo-6-Trimethylsilyl-exo-2-norbornanol

23 in 19,6 ml abs. Pyridin gelöst

3,19 g (31,9 mmol) Chromtrioxid

33,3 ml abs. Pyridin

Durchführung: Die Oxidation des Alkohols 23 wurde analog der Vorschrift von 6.2.16. durchgeführt.

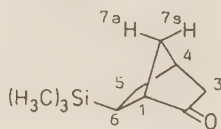
Aufarbeitung: Die dunkelbraune Reaktionsmischung wurde mit 50 ml Wasser versetzt und mit Pentan extrahiert. Die vereinigten Pentanphasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotavapor bei  $50^\circ\text{C}$  im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Man nahm erneut in 20 ml Pentan auf und wusch mit 2-m Salzsäure frei von Pyridinresten. Mit Wasser wurde neutralgewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und Pentan am Rotavapor bei  $50^\circ\text{C}$  im Wasserstrahlvakuum entfernt. Das im Ölpumpenvakuum 2 mal kurzwegdestillierte Keton 46 fiel als farblose, schwach nach Campher riechende Flüssigkeit an.

AGC (44 m CW 20M,  $140^\circ\text{C}$ ):  $t_R$ : 24,9 Min., Reinheit: 98%.

Ausbeute: 1,843 g (95%).

$^1\text{H-NMR}$ : 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )

| $\delta$ | Integral | Form  | Kopplung (Hz) | Zuordnung                   |
|----------|----------|-------|---------------|-----------------------------|
| -0,02    | 9        | s     | -             | $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ |
| 0,82     | 1        | ddm   | 9,5/7,8       | endo-6                      |
| 1,45     | 1        | ddt   | 10,0/4,0/1,5  | anti-7                      |
| 1,58     | 3        | k     |               | 7s, 5x, 5n                  |
| 1,87     | 1        | dd    | 17,8/4,0      | endo-3                      |
| 2,00     | 1        | ddm   | 17,8/4,5      | exo-3                       |
| 2,43     | 1        | s, br |               | 1-H                         |
| 2,60     | 1        | m     |               | 4-H                         |



46

IR: Film, ( $\text{cm}^{-1}$ )

3480, 2980, 2960, 2930, 2910, 2890, 2875, 2810, 1740, 1475, 1460, 1445, 1413, 1323, 1304, 1290, 1270, 1255, 1235, 1192, 1175, 1160, 1120, 1100, 1024, 1010, 972, 957, 940, 920, 905, 860-830, 820, 774, 756, 720, 695, 650.

6.1.13. endo-6-Trimethylsilylbicyclo[2.2.1]heptan-2-on  
19. 17,15)

Ansatz:

5,00 g (27,1 mmol) endo-6-Trimethylsilyl-exo-2-norbornanol  
45 in 50 ml abs. Pyridin gelöst

8,15 g (81,5 mmol) Chromtrioxid

85 ml abs. Pyridin

Durchführung: Die Oxidation des Alkohols 45 wurde analog der Vorschrift von 6.2.16. durchgeführt.

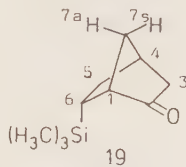
Die Aufarbeitung erfolgte analog der Vorschrift von 6.1.12..

AGC (44 m CW 20M, 140°C):  $t_R$ : 17,8 Min., Reinheit: 98%.

Ausbeute: 4,36 g (88%); farblose Flüssigkeit mit schwachem Camphergeruch.

$^1\text{H-NMR}$ : 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )

| $\delta$ | Integral | Form   | Kopplung (Hz) | Zuordnung                          |
|----------|----------|--------|---------------|------------------------------------|
| -0,05    | 9        | s      | -             | -Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| 1,20     | 1        | ddd    | 12,0/6,5/4,0  | exo-6                              |
| 1,28     | 1        | ddd    | 12,0/6,5/1,5  | endo-5                             |
| 1,51     | 1        | ddt    | 10,0/4,5/1,5  | anti-7                             |
| 1,65     | 1        | dd     | 17,8/4,5      | endo-3                             |
| 1,70     | 1        | dq     | 10,0/1,5      | syn-7                              |
| 1,95     | 1        | tdd    | 12,0/4,5/2,8  | exo-5                              |
| 1,98     | 1        | ddd    | 17,8/4,5/2,8  | exo-3                              |
| 2,55     | 1        | dm     | 4,0           | 1-H                                |
| 2,63     | 1        | tm, br | 4,5           | 4-H                                |



IR: Film, ( $\text{cm}^{-1}$ )

3480, 2975, 2965, 2930, 2910, 2890, 2810, 1740, 1475, 1460, 1445, 1415, 1310, 1300, 1280, 1255, 1223, 1200, 1188, 1145, 1115, 1075, 1038, 1012, 990, 972, 962, 945, 937, 910, 860-835, 803, 760, 720, 697, 675, 640.

6.1.14. endo-6-(Trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]heptan-2-on-  
tosylhydrazon 11.<sup>15)</sup>

Ansatz:

4,36 g (23,9 mmol) endo-6-(Trimethylsilyl)-2-norbornanon 19

4,9 g (26,3 mmol) Tosylhydrazin

25 ml abs. Methanol, 10 Tropfen 3%-ige Methanol/HCl-Lösung

Durchführung: analog der Vorschrift von 6.2.18..

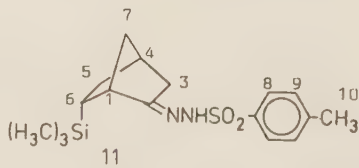
Aufarbeitung: Es wurde abgenutscht, mit wenig Methanol gewaschen und bis zur Schmelzpunktkonstanz aus Methanol umkristallisiert. Die kristalline Tosylhydrazon 11 wurde im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Fp.: 200,5°C (Zersetzung).

Ausbeute: 5,45 g (65%).

<sup>1</sup>H-NMR: 80 MHz (CDCl<sub>3</sub>)

| δ           | Integral | Form     | Kopplung (Hz) | Zuordnung                          |
|-------------|----------|----------|---------------|------------------------------------|
| -0,37       | 9        | s        | -             | -Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| 0,88-1,24   | 2        | k        |               | 5x, 5n, 6x                         |
| 1,36-1,90   | 5        | k        |               | 7s, 7a, NH                         |
| darin: 1,56 |          | dm       | 15,7          | endo-3                             |
| 2,07        | 1        | dm       | 15,7          | exo-3                              |
| 2,43        | 3        | s        | -             | 10-H                               |
| 2,56        | 1        | tm       | 3,5           | 4-H                                |
| 2,87        | 1        | dm       | 2,4           | 1-H                                |
| 7,28        | 2        | dm (AA') | 8,4           | 8-H                                |
| 7,85        | 2        | dm (BB') | 8,4           | 9-H                                |



IR: KBr-Preßling, (cm<sup>-1</sup>)

3230, 3155, 3080, 3060, 3040, 3020, 2965, 2905, 2880, 2850, 1930, 1670, 1660, 1650, 1603, 1498, 1467, 1457, 1445, 1409, 1382, 1347, 1320, 1307, 1300, 1282, 1267, 1255, 1233, 1220, 1190, 1175, 1138, 1120, 1100, 1092, 1030, 1015, 975, 965, 956, 928, 915, 908, 864, 845, 837, 817, 785, 767, 754, 712, 699, 678, 665, 640, 625.

6.1.15. exo-6-Trimethylsilylbicyclo[2.2.1]heptan-endo-2-ol  
21.<sup>15)</sup>

Ansatz:

600 mg (3,29 mmol) exo-6-Trimethylsilyl-2-norbornanon 46  
125 mg (3,29 mmol) Lithiumaluminiumhydrid  
5 ml abs. Ether

Durchführung: Die Reduktion wurde analog der Vorschrift von 6.2.21. durchgeführt. 46 wurde als Reinsubstanz zugetropft. Nach der Aufarbeitung erhielt man 600 mg (99%) Rohalkohol. AGC (44 m CW 20M, 140°C):

| $t_R$     | Anteile | Substanz                                          |
|-----------|---------|---------------------------------------------------|
| 32,8 Min. | 96,0%   | exo-6-Trimethylsilyl-endo-2-norbornanol <u>21</u> |
| 35,0 Min. | 4,0%    | exo-6-Trimethylsilyl-exo-2-norbornanol <u>23</u>  |

Isolierung des endo-Alkohols 21 gelang durch LPLC auf Kieselgel mit Hexan-Ether 1:1:

| $t_R$     | Substanz                                          |
|-----------|---------------------------------------------------|
| 11,5 Min. | exo-6-Trimethylsilyl-endo-2-norbornanol <u>21</u> |
| 23,0 Min. | exo-6-Trimethylsilyl-exo-2-norbornanol <u>23</u>  |

Nach dem Abrotieren des Lösungsmittels blieb 21 als farblose, viskose Flüssigkeit zurück.

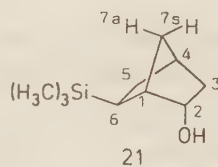
Ausbeute: 450 mg (74,2%).

IR: Film, ( $\text{cm}^{-1}$ )

3550-3100, 2960, 2940, 2925, 2910, 2895, 2885, 1480, 1470, 1460, 1455, 1445, 1423, 1410, 1405, 1396, 1350, 1325, 1312, 1295, 1285, 1268, 1260, 1255, 1242, 1197, 1190, 1174, 1153, 1137, 1126, 1093, 1060, 1013, 985, 962, 952, 935, 922, 907, 866, 855, 840, 795, 763, 751, 694, 675, 650.

$^1\text{H-NMR}$ : 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )

| $\delta$ | Integral | Form  | Kopplung (Hz)  | Zuordnung                   |
|----------|----------|-------|----------------|-----------------------------|
| -0,05    | 9        | s     | -              | $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ |
| 0,78     | 1        | ddd   | 13,0/4,0/3,0   | endo-3                      |
| 1,19     | 1        | ddt   | 10,0/3,0/1,9   | anti-7                      |
| 1,23     | 1        | dquin | 10,0/1,5       | syn-7                       |
| 1,28     | 1        | ddd   | 9,3/7,5/1,5    | endo-6                      |
| 1,40     | 1        | s,br  | über-          | -OH                         |
| 1,41     | 1        | ddm   | lag. 12,5/7,5  | endo-5                      |
| 1,90     | 1        | ddm   | über- 12,5/9,3 | exo-5                       |
| 1,90     | 1        | ddm   | lag. 13,0/10,0 | exo-3                       |
| 2,07     | 1        | dt    | 4,0/1,5        | 1-H                         |
| 2,15     | 1        | m     | .              | 4-H                         |
| 4,16     | 1        | dt    | 10,0/4,0       | exo-2                       |



6.1.16.1. endo-6-Trimethylsilylbicyclo[2.2.1]heptan-endo-2-ol 47.<sup>15)</sup>

Ansatz:

4,57 g (25,1 mmol) endo-6-Trimethylsilyl-2-norbornanon 19

950 mg (25,0 mmol) Lithiumaluminiumhydrid

100 ml abs. Ether

Durchführung: Die Reduktion wurde analog der Vorschrift von 6.2.21. durchgeführt. Das Keton 19 wurde als Reinsubstanz zugetropft. Nach der Aufarbeitung erhielt man 4,56 g (98,7%) Rohalkohol.

AGC (44 m CW 20M, 140°C):

| $t_R$     | Anteile | Substanz                                           |
|-----------|---------|----------------------------------------------------|
| 29,3 Min. | 95,0%   | endo-6-Trimethylsilyl-endo-2-norbornanol <u>47</u> |
| 33,4 Min. | 5,0%    | endo-6-Trimethylsilyl-exo-2-norbornanol <u>45</u>  |

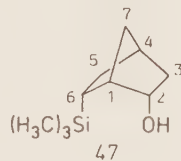
Die Isolierung des Alkohols 47 gelang per LPLC auf Kieselgel

mit Hexan-Ether 6:4. Nach dem Abrotieren des Lösungsmittels blieb der Alkohol als farbloser, kristalliner Feststoff zurück. Fp.: 37°C.

Ausbeute: 3,85 g (83,3%).

$^1\text{H-NMR}$ : 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )

| $\delta$ | Integral | Form                  | Kopplung (Hz)     | Zuordnung                   |
|----------|----------|-----------------------|-------------------|-----------------------------|
| 0,04     | 9        | s                     | -                 | $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ |
| 0,75     | 1        | dt                    | 12,5/3,8          | endo-3                      |
| 0,97     | 1        | dddd                  | 12,7/6,7/3,5/1,2  | endo-5                      |
| 1,23     | 1        | ddd <sub>über-</sub>  | 11,5/6,7/1,7      | exo-6                       |
| 1,25     | 1        | ddt <sub>lagert</sub> | 9,7/3,5/1,7       | 7-H                         |
| 1,32     | 1        | s, br                 | -                 | -OH                         |
| 1,43     | 1        | dq                    | 9,7/1,5           | 7-H                         |
| 1,79     | 1        | dddd                  | 12,7/11,5/4,7/3,0 | exo-5                       |
| 1,94     | 1        | dddd                  | 12,5/10,5/5,0/3,0 | exo-3                       |
| 2,20     | 1        | ddm                   | 5,0/4,7           | 4-H                         |
| 2,32     | 1        | m                     |                   | 1-H                         |
| 4,20     | 1        | dtm                   | 10,5/3,8          | exo-2                       |



IR: KBr-Preßling, ( $\text{cm}^{-1}$ )

3615, 3600, 3520-3200, 2965, 2910, 2885, 2850, 1452, 1410, 1360, 1355, 1330, 1315, 1305, 1253, 1200, 1152, 1148, 1142, 1130, 1100, 1088, 1055, 1024, 1003, 988, 961, 955, 942, 925, 909, 863, 855, 842, 785, 765, 757, 690, 660.

#### 6.1.16.2. Versuch der Darstellung von 5,5-Dimethyl-4-oxa-5-silatricyclo[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]nonan 131.

Der Versuch, endo-6-Trimethylsilyl-2-norbornanol 47 analog dem 6,6-Bis(trimethylsilyl)-endo-2-norbornanol 70 basenkatalysiert zu 131 zu cyclisieren, schlug fehl. Einwöchiges Refluxieren von 47 mit 25 Äquivalenten Methyllithium in Ether veränderte die Ausgangssubstanz nicht.

6.1.17. exo-6-Trimethylsilylbicyclo[2.2.1]heptan-endo-2-yl-  
4-brombenzolsulfonat 32.

Ansatz:

400 mg (2,17 mmol) exo-6-Trimethylsilyl-endo-2-norbornanol  
21

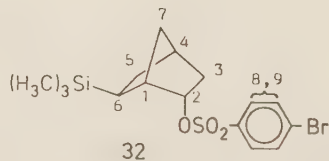
776 mg (3,04 mmol) 4-Brombenzolsulfonylchlorid (1,4 Äquiv.)  
10 ml abs. Pyridin

Durchführung und Aufarbeitung: analog der Vorschrift von  
6.1.18.. Fp.: 105°C, farbloser Feststoff (aus Hexan um-  
krist.).

Ausbeute: 579 mg (66%).

$^1\text{H-NMR}$ : 80 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )

| $\delta$  | Integral | Form   | Kopplung (Hz) | Zuordnung                   |
|-----------|----------|--------|---------------|-----------------------------|
| -0,05     | 9        | s      | -             | $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ |
| 1,00-1,55 | 6        | k      |               | 3n, 5n, 6, 7-H              |
| 1,92      | 1        | m      |               | 3x od. 5x                   |
| 2,30      | 2        | k      |               | 1, 4-H                      |
| 4,78      | 1        | dt     | 10, 2/3, 8    | exo-2                       |
| 7,73      | 4        | AA'BB' | 8, 8          | 8, 9-H                      |



IR: KBr-Preßling, ( $\text{cm}^{-1}$ )

3120, 3100, 3080, 3010, 2985, 2975, 2960, 2940, 2895, 2880,  
1585, 1580, 1570, 1480, 1475, 1460, 1452, 1445, 1410, 1398,  
1375, 1365, 1347, 1335, 1317, 1305, 1295, 1288, 1280, 1260,  
1255, 1240, 1220, 1193, 1178, 1145, 1130, 1120, 1100, 1092,  
1075, 1060, 1030, 1017, 1004, 985, 980, 973, 960, 950, 923,  
905, 880, 860, 850, 836, 831, 815, 800, 758, 750, 740, 710,  
692, 675, 655.

Elementaranalyse:

Bruttoformel:  $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{BrO}_3\text{SSi}$

Molmasse: 403,41 g/mol

berechnet: 47,64% C; 5,75% H

gefunden: 47,89% C; 5,86% H

6.1.18. endo-6-Trimethylsilylbicyclo[2.2.1]heptan-endo-2-yl-4-brombenzolsulfonat 34.

Ansatz:

1,00 g (5,42 mmol) endo-6-Trimethylsilyl-endo-2-norbornanol  
47

1,94 g (7,59 mmol) 4-Brombenzolsulfonylchlorid (1,4 Äquiv.)  
15 ml abs. Pyridin

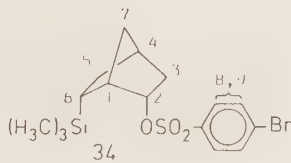
Durchführung: analog der Vorschrift von 6.2.14., jedoch ließ man 60 Std. bei Raumtemperatur rühren. Bei diesem Ansatz wurde kein Dimethylaminopyridin zugesetzt, jedoch könnte durch dessen Anwendung die Aufarbeitung erleichtert werden.

Aufarbeitung: Der Kolbeninhalt wurde mit eiskalter 2-m Salzsäure angesäuert und mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser neutralgewaschen und mit 20 ml 1-m  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  48 Stunden mittels Vibromischer intensiv geschüttelt. Die abgetrennte organische Phase wurde neutralgewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Man engte am Rotavapor im Wasserstrahlvakuum bis zur Trockne ein, kristallisierte den Rückstand aus Hexan um und trocknete im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz. Der Ester 34 fiel als farbloser und kristalliner Feststoff an. Fp.: 87°C.

Ausbeute: 1,49 g (68%).

$^1\text{H-NMR}$ : 80 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )

| $\delta$  | Integral | Form   | Kopplung (Hz) | Zuordnung                   |
|-----------|----------|--------|---------------|-----------------------------|
| 0,03      | 9        | s      | -             | $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ |
| 0,75-1,42 | 5        | k      |               | 3n, 5n, 6x, 7-H             |
| 1,60-2,05 | 2        | k      |               | 3x, 5x                      |
| 2,25      | 1        | m      |               | 1,4-H                       |
| 2,48      | 1        | m      |               | 1,4-H                       |
| 4,77      | 1        | dtd    | 9,8/4,5/1,2   | exo-2                       |
| 7,72      | 4        | AA'BB' | 8,8           | 8,9-H                       |



IR: KBr-Preßling, (cm<sup>-1</sup>)

3105, 2990, 2980, 2970, 2945, 2915, 2890, 2885, 2875, 2850,  
1585, 1580, 1570, 1480, 1475, 1460, 1452, 1445, 1415, 1400,  
1385, 1370, 1365, 1345, 1337, 1320, 1310, 1300, 1285, 1273,  
1258, 1250, 1234, 1200, 1190, 1175, 1160, 1140, 1130, 1113,  
1100, 1093, 1075, 1060, 1032, 1017, 1013, 994, 980, 967,  
959, 938, 923, 902, 882, 862, 840, 823, 812, 780, 765, 758,  
740, 705, 690, 665, 625, 610.

Elementaranalyse:

Bruttoformel: C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>BrO<sub>3</sub>SSi Molmasse: 403,41 g/mol

berechnet: 47,64% C; 5,75% H

gefunden: 47,63% C; 5,83% H

6.1.19. exo-6-Trimethylsilylbicyclo[2.2.1]heptan-2-on-oxim  
52.

Ansatz:

830 mg (4,55 mmol) exo-6-Trimethylsilyl-2-norbornanon 46

434 mg (6,24 mmol) Hydroxylaminhydrochlorid

1,2 ml abs. Pyridin

2,5 ml abs. Methanol

Durchführung: analog der Vorschrift von 6.1.20.; Reaktions-  
zeit: 4 Stunden.

Aufarbeitung: analog der Vorschrift von 6.1.20.; Abweichung:  
Das eingeengte Etherextrakt wurde im Ölpumpenvakuum bis zur  
Gewichtskonstanz getrocknet. Das Oxim 52 fiel als farbloses  
Öl an.

Ausbeute: 600 mg (67%).

AGC (8 m CW 20M 130°C):

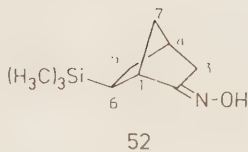
| t <sub>R</sub> | Anteile | Substanz               |
|----------------|---------|------------------------|
| 6,0 Min.       | 13%     | E-/Z-Isomere des Oxims |
| 6,6 Min.       | 87%     |                        |

IR: Film, (cm<sup>-1</sup>)

3250 br., 3150 br., 2960, 2920, 2900, 2880, 1685 br., 1520,  
1510, 1500, 1485, 1475, 1460, 1430, 1410, 1320, 1305, 1285,  
1268, 1255, 1235, 1220, 1195, 1164, 1117, 1105, 1030 br.,  
1010, 975, 963, 950, 940, 925, 902, 855, 840, 810, 785, 765,  
755, 695, 670, 620.

$^1\text{H-NMR}$ : 80 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )

| $\delta$  | Integral | Form  | Zuordnung                   |
|-----------|----------|-------|-----------------------------|
| -0,01     | 9        | s     | $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ |
| 0,85      | 1        | m     | endo-6                      |
| 1,25-1,65 | 4        | k     | 3,5,7-H                     |
| 2,20      | 2        | k     |                             |
| 2,50      | 1        | m     | 4-H                         |
| 2,77      | 1        | s, br | 1-H                         |
| 6,1-6,7   | 1        | s, br | $=\text{N-OH}$              |



Elementaranalyse:

Bruttoformel:  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NOSi}$

Molmasse: 197,35 g/mol

berechnet: 60,87% C; 9,71% H; 7,10% N

gefunden: 61,11% C; 9,64% H; 7,14% N

#### 6.1.20. endo-6-Trimethylsilylbicyclo[2.2.1]heptan-2-on-oxim 53.

Durchführung: Eine Lösung aus 4,00 g (21,9 mmol) endo-6-Tri-methylsilyl-2-norbornanon 19, 2,09 g (30,1 mmol) Hydroxyl-aminhydrochlorid, 5,7 ml abs. Pyridin und 11 ml abs. Methanol wurde 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt.

Aufarbeitung: Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abrotiert und zurückbleibendes Material in Ether aufgenommen. Natron-lauge wurde bis zur alkalischen Reaktion zugefügt und die Lösung kräftig durchmischt. Nach Trennung der Phasen extra-hierte man die wäßrige mit Ether. Die vereinigten organi-schen Phasen wurden mit kleinen Wasserportionen neutralgewa-schen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Man engte bis zur Trockne ein und kristallisierte das Rohprodukt aus Hexan mit 5% Ether bis zur Schmelzpunktkonstanz um. Das Oxim 53 konnte so in Form farbloser Kristalle gewonnen werden.

Fp.: 103-104°C.

Ausbeute: 2,54 g (59%).

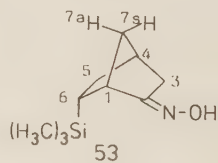
AGC (10 m Marlophen + KOH 130°C):  $t_R$ : 8,4 Min..

Das GC-Chromatogramm der Rohlösung zeigte 2 Peaks (8,4 Min.; 9,5 Min.) in wechselnden Verhältnissen. Der Versuch, die

beiden Substanzen durch HPLC zu trennen, gelang nicht. Zwar konnte man mit Hexan/Ether 7:3 auf Kieselgel zwei basislini-engetrennte Peaks detektieren, die nachfolgende GC-Analyse zeigte jedoch, daß die Substanzen wieder isomerisierten. Das NMR-Spektrum des umkristallisierten Oxims 53 gab jedoch keinen Hinweis darauf, ob es sich um E-/Z-Isomere handelte.

$^1\text{H-NMR}$ : 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )

| $\delta$ | Integral | Form  | Kopplung (Hz)                             | Zuordnung                   |
|----------|----------|-------|-------------------------------------------|-----------------------------|
| -0,02    | 9        | s     | -                                         | $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ |
| 1,13     | 1        | ddd   | über- 11,5/6,2/3,8<br>lagert 11,5/6,2/1,7 | exo-6                       |
| 1,18     | 1        | ddd   |                                           | endo-5                      |
| 1,43     | 1        | ddt   | 9,5/3,7/1,8                               | anti-7                      |
| 1,55     | 1        | dq    | 9,5/1,7                                   | syn-7                       |
| 1,84     | 1        | tdd   | 11,5/4,5/3,0                              | exo-5                       |
| 1,91     | 1        | dd    | 17,5/3,7                                  | endo-3                      |
| 2,27     | 1        | ddd   | 17,5/4,5/3,0                              | exo-3                       |
| 2,52     | 1        | tdm   | 4,5/1,7                                   | 4-H                         |
| 2,87     | 1        | dm    | 3,8                                       | 1-H                         |
| 7,82     | 1        | s, br | -                                         | =N-OH                       |



IR: KBr-Preßling, ( $\text{cm}^{-1}$ )

(3300, 3200, 3160, 3100 alle Banden breit), 3010, 2990, 2950, 2930, 2910, 2880, 1700-1660 br., 1485, 1475, 1470, 1462, 1457, 1445, 1440, 1425, 1413, 1405, 1315, 1305, 1280, 1265, 1255, 1225, 1210, 1190, 1170, 1115, 1088, 1047, 1015, 975, 963, 957, 944, 928, 912, 900, 860 br., 838 br., 785, 763, 755, 695, 675, 655, 620.

Elementaranalyse:

Bruttoformel:  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NOSi}$

Molmasse: 197,35 g/mol

berechnet: 60,87% C; 9,71% H; 7,10% N

gefunden: 61,04% C; 9,61% H; 7,18% N

6.1.21. exo-6-(Trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]heptyl-endo-2-amin 33.

Durchführung: Im 50 ml Rundkolben wurden 550 mg (2,79 mmol) exo-6-Trimethylsilyl-2-norbornanon-oxim 52 mit 24 mg (41,7  $\mu$ mol) Platindioxid und 40 ml Eisessig versetzt. Der Kolben wurde mit einem Hydrieraufsatz verschlossen und 3 mal sukzessiv evakuiert und mit Wasserstoff geflutet. Man hydrierte an einer Schüttelapparatur bei einem  $H_2$ -Druck von 1 bar, wobei nach 18 Stunden 290 ml Wasserstoff verbraucht worden waren.

Aufarbeitung: Zur Entfernung überschüssigen Wasserstoffs wurde der Kolben 2 mal nacheinander evakuiert und mit Stickstoff geflutet. Man filtrierte vom Platin ab<sup>\*)</sup>, wusch den Niederschlag mit 5 ml Eisessig und versetzte das vereinigte Filtrat mit 0,3 ml 70%-iger Perchlorsäure. Im Wasserstrahlvakuum wurde Essigsäure bei 60°C abrotiert. Zum öligen Rückstand gab man 50 ml Ether, 10 ml Wasser und 2 g Kaliumhydroxid, durchmischte gründlich und trennte die Etherphase ab. Anschließend wurde die wäßrige Phase 5 mal mit 15 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden über  $K_2CO_3$  getrocknet, das Lösungsmittel bei 650 mbar und 50°C bis auf 5 ml abrotiert. Durch Zufügen von ca. 5-7 Tropfen konz. Salzsäure fällte man das Amin im Scheidetrichter als Hydrochlorid aus. Die wäßrige Phase wurde abgetrennt und das Salz aus der organischen abgenutscht. Umkristallisieren aus Essigester/Methanol und Vakuumtrocknen bis zur Gewichtskonstanz lieferte analysenreines, weißes, watteförmiges Aminhydrochlorid. Fp.: >270°C (abgeschm.; Zersetzung).

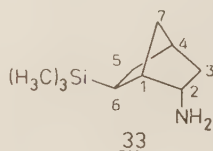
Ausbeute: 120 mg (20%).

---

\*) Um Brände zu vermeiden ist der Filter mit dem Platinrückstand sofort in Wasser zu tauchen. Er kann nach 24 Stunden gefahrlos entsorgt werden.

$^1\text{H-NMR}$ : 400 MHz ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ); Da die Signalauflösung in Deuteromethanol und  $\text{D}_2\text{O}$  nicht besonders gut war, wurde das NMR-Spektrum des freienamins aufgenommen. Dazu versetzte man 10 mg des Hydrochlorids mit 1 ml  $\text{C}_6\text{D}_6$  und 0,2 ml 5-m Kalilauge, durchmischte, trennte die Benzolphase ab und trocknete sie über  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Die Lösung engte man am Rotavapor auf das halbe Volumen ein, so daß sie anschließend vermessen werden konnte.

| $\delta$ | Integral | Form   | Kopplung (Hz)         | Zuordnung                   |
|----------|----------|--------|-----------------------|-----------------------------|
| 0,00     | 9        | s      | -                     | $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ |
| 0,48     | 1        | ddm    | 12,5/5,0              | endo-3                      |
| 0,65     | 2        | s, br  | -                     | $\text{NH}_2$               |
| 1,18     | 2        | k      | -                     | 7s + 7a                     |
| 1,25     | 1        | dd     | über-<br>lag. 9,0/6,8 | endo-6                      |
| 1,30     | 1        | dd, br |                       | endo-5                      |
| 1,33     | 1        | dddd   | 9,5/6,8/3,5/2,5       | exo-5                       |
| 1,75     | 1        | dm     | 3,5                   | 1-H                         |
| 1,80     | 1        | dddd   | 12,5/10,5/5,0/2,5     | exo-3                       |
| 2,05     | 1        | ddm    | 5,0/3,5               | 4-H                         |
| 3,07     | 1        | ddd    | 10,5/5,0/3,5          | exo-2                       |



IR: KBr-Preßling, ( $\text{cm}^{-1}$ ) (Aminhydrochlorid)

3600-3280 br., 3180, 3160-2710 br., 2670, 2580, 2480, 2100-1900 br., 1595 br., 1500 br., 1473, 1470, 1465, 1448, 1392, 1333, 1312, 1305, 1280, 1255, 1245, 1207, 1195, 1160, 1140, 1138, 1129, 1083, 1048, 1030, 995, 978, 970, 948, 923, 900, 894, 853, 840, 835, 830, 818, 782, 750, 743, 688, 683, 642.

Elementaranalyse: (Aminhydrochlorid)

Bruttoformel:  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{ClNSi}$

Molmasse: 219,82 g/mol

berechnet: 54,65% C; 10,09% H; 6,37% N

gefunden: 54,84% C; 10,15% H; 6,49% N

6.1.22. endo-6-(Trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]heptyl-endo-2-amin 35.

Durchführung: Im 100 ml Rundkolben wurden 1,24 g (6,28 mmol) endo-6-Trimethylsilyl-2-norbornanon-oxim 53 mit 1,24 g (5,5 mmol) Platindioxid und 90 ml Eisessig versetzt. Der Kolben wurde mit einem Hydrieraufsatz verschlossen, 3 mal sukzessiv evakuiert und mit Wasserstoff geflutet. Man hydrierte an einer Schüttelapparatur bei einem  $H_2$ -Druck von 1 bar, wobei nach 24 Stunden 2,4 l Wasserstoff verbraucht worden waren.

Aufarbeitung: Zur Entfernung überschüssigen Wasserstoffs wurde der Kolben 2 mal nacheinander evakuiert und mit Stickstoff geflutet. Man filtrierte vom Platin ab<sup>\*)</sup>, wusch den Niederschlag mit 5 ml Eisessig und versetzte das vereinigte Filtrat mit 0,54 ml 70%-iger Perchlorsäure. Im Wasserstrahlvakuum wurde Essigsäure bei 60°C abrotiert. Zum öligen Rückstand gab man 75 ml Ether, 15 ml Wasser und 3 g Kaliumhydroxid, durchmischte gründlich und trennte die Etherphase ab. Anschließend wurde die wäßrige Phase 5 mal mit 25 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden über  $K_2CO_3$  getrocknet, das Lösungsmittel bei 650 mbar und 50°C abrotiert. Zur vollständigen Entfernung des Ethers behandelte man den Rückstand 20 Sekunden bei 100 mbar und 50°C. Das so gewonnene Amin konnte direkt zur Desaminierung eingesetzt werden. Ausbeute: 1,1 g (95%).

AGC (52,5 m Marlophen + KOH, 130°C):  $t_R$ : 9,0 Min., 96%.

IR: Film ( $cm^{-1}$ )

3390, 3300 br., 3180 br., 2960 br., 2920, 2880, 2850, 2810, 1650-1500 br., 1455, 1415, 1370, 1325, 1307, 1280, 1250, 1200, 1185, 1154, 1110, 1090, 1055, 1025, 990, 960, 955, 943, 913, 897-785 br., 783, 765, 755, 695, 682, 675, 652.

Elementaranalyse:

Bruttoformel:  $C_{10}H_{21}NSi$

Molmasse: 183,36 g/mol

berechnet: 65,51% C; 11,55% H; 7,64% N

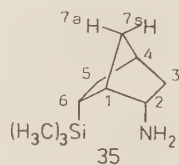
gefunden: 65,48% C; 11,52% H; 7,72% N

---

\*) siehe Anm. 6.1.21.

$^1\text{H-NMR}$ : 400 MHz ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )

| $\delta$ | Integral | Form  | Kopplung (Hz)                                        | Zuordnung                   |
|----------|----------|-------|------------------------------------------------------|-----------------------------|
| 0,21     | 9        | s     | -                                                    | $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ |
| 0,39     | 1        | ddd   | 12,0/5,2/2,9                                         | endo-3                      |
| 0,65     | 2        | s, br | -                                                    | $\text{NH}_2$               |
| 0,90     | 1        | dddd  | 12,6/6,7/3,7/0,8                                     | endo-5                      |
| 1,19     | 1        | ddd   | über-<br>lag. 11,5/6,7/1,8<br>9,3/2,9/1,8            | exo-6                       |
| 1,22     | 1        | ddt   |                                                      | anti-7                      |
| 1,38     | 1        | dq    | 9,3/1,8                                              | syn-7                       |
| 1,68     | 1        | dddd  | über-<br>lag. 12,0/10,8/5,0/3,0<br>12,6/11,5/4,5/3,0 | exo-3                       |
| 1,74     | 1        | dddd  |                                                      | exo-5                       |
| 2,00     | 1        | ddm   | 4,0/3,7                                              | 1-H                         |
| 2,12     | 1        | ddm   | 5,0/4,5                                              | 4-H                         |
| 3,02     | 1        | dddm  | 10,8/5,2/4,0                                         | exo-2                       |



COSY 400 MHz ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )

| $\delta$ | sichtbare Kopplung mit | Zuordnung                   |
|----------|------------------------|-----------------------------|
| 0,21     | -                      | $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ |
| 0,39     | 3x, 2x, 7a             | endo-3                      |
| 0,65     | -                      | $\text{NH}_2$               |
| 0,90     | 5x, 6x, 1-H            | endo-5                      |
| 1,19     | 5x, 5n, 7s             | exo-6                       |
| 1,22     | 7s, 3n, 1-H, 4-H       | anti-7                      |
| 1,38     | 7a, 6x, 1-H, 4-H       | syn-7                       |
| 1,68     | 3n, 2x, 4-H, 5x        | exo-3                       |
| 1,74     | 5n, 6x, 4-H, 3x        | exo-5                       |
| 2,00     | 5n, 2x, 7s, 7a         | 1-H                         |
| 2,12     | 3x, 5x, 7s, 7a         | 4-H                         |
| 3,02     | 3x, 3n, 1-H            | exo-2                       |

6.1.23. exo-5-(Trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]heptan-exo-2-yl-trifluoracetamid 51.

Ansatz der Hydroborierung:

3,9 g (23,45 mmol) exo-5-Trimethylsilyl-2-norbornen 43  
20 ml abs. Diglyme  
1,3 g (34,4 mmol) Natriumborhydrid  
5 ml abs. Diglyme  
4,0 g (28,0 mmol) Bortrifluoriddiethyletherat (3,6 Äquiv.)  
Durchführung: analog der Vorschrift von 6.2.9..

Ansatz der Aminierung:

3,04 g (31,3 mmol) Hydroxylamin-O-sulfonsäure  
3,04 g (31,3 mmol) Hydroxylamin-O-sulfonsäure wurde zum Alkylboran mittels Umkehrkolben portionsweise zugegeben. Man erhitzte 3 Stunden auf 100°C, ließ abkühlen, goß 20 ml konz. Salzsäure hinzu und rührte 2,5 Stunden.

Aufarbeitung: Nach Zugabe von 20 ml Ether wurde die Lösung mit 10-m Kalilauge alkalisiert, die org. Phase abgetrennt und die wäßrige mit Ether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit 1-m Kalilauge gewaschen, über  $K_2CO_3$  getrocknet und die flüchtigen Anteile bei 200 mbar und 50°C abrotiert.

AGC (27 m CW + KOH, 130°C):

| $t_R$    | Anteile | Substanz                                      |
|----------|---------|-----------------------------------------------|
| 7,4 Min. | 11%     | exo-6-Me <sub>3</sub> Si-exo-2-norbornylamin? |
| 8,2 Min. | 89%     | exo-5-Me <sub>3</sub> Si-exo-2-norbornylamin  |

Darstellung und Versuch der Trennung des Trifluoracetamidgemisches:

Durchführung: Die Gesamtmenge des Amingemischs in Diglyme aus dem Voransatz wurde in 20 ml abs. Pyridin tropfenweise mit 4,90 g Trifluoressigsäureanhydrid versetzt. Man erhitzte 30 Min. auf 120°C, ließ langsam im Ölbad auf Raumtemperatur abkühlen und rührte anschließend 16 Stunden.

Aufarbeitung: Die flüchtigen Bestandteile wurden bei 60°C im Wasserstrahlvakuum abrotiert. Zur Reinigung des rohen Trifluoracetamidgemischs gab man das Rohprodukt auf eine 10 cm

Kieselgelsäule und eluierte mit 200 ml Pentan/Ether 90:10. Das eingeeengte Eluat wurde erneut auf frisches Kieselgel aufgetragen und eluiert. Man rotierte ein und entfernte Reste von Diglyme im Ölpumpenvakuum.

Rohausbeute: 4,10 g (63% bezügl. des eingesetzten Alkens).

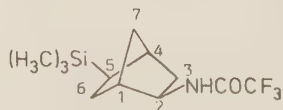
AGC (8 m CW 20M, 120°C):

| t <sub>R</sub> | Anteile | Substanz                                                            |
|----------------|---------|---------------------------------------------------------------------|
| 4,4 Min.       | 4%      | exo-6-Me <sub>3</sub> Si-exo-2-norbornyl-trifluoracetamid?          |
| 5,6 Min.       | 96%     | exo-5-Me <sub>3</sub> Si-exo-2-norbornyl-trifluoracetamid <u>51</u> |

Das Isomerengemisch konnte auch mit Hilfe der HPLC nicht getrennt werden. Verschiedene Hexan/Ether-Gemische ergaben jeweils nur einen breiten Peak. Das aus Hexan umkristallisierte und bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Trifluoracetamid wurde NMR-spektrometrisch als das unerwünschte farblose, kristalline 2,5-Isomere 51 identifiziert.

 $^1\text{H-NMR}$ : 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )

| $\delta$ | Integral | Form    | Kopplung (Hz) | Zuordnung                          |
|----------|----------|---------|---------------|------------------------------------|
| -0,05    | 9        | s       | -             | -Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| 0,47     | 1        | dd, br  | 9,5/7,3       | endo-5                             |
| 1,22     | 2        | k (s)   |               | syn + anti-7                       |
| 1,29     | 1        | dt      | 13,0/4,0      | exo-3                              |
| 1,42     | 1        | ddd     | 12,5/7,3/4,1  | exo-6                              |
| 1,49     | 1        | ddq     | 12,5/9,5/0,8  | endo-6                             |
| 1,93     | 1        | dd, br  | 13,0/8,0      | endo-3                             |
| 2,28     | 1        | k       |               | 1,4-H                              |
| 3,80     | 1        | ddd, br | 8,0/7,6/4,0   | endo-2                             |
| 6,05     | 1        | s, br   | (7,6)         | -NHCOCF <sub>3</sub>               |



51

$^1\text{H-NMR}$ : 400 MHz ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )

| $\delta$ | Integral | Form    | Kopplung (Hz)                 | Zuordnung                   |
|----------|----------|---------|-------------------------------|-----------------------------|
| -0,12    | 9        | s       | -                             | $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ |
| 0,06     | 1        | t, br   | 8,5                           | endo-5                      |
| 0,69     | 1        | dt      | über- 13,0/4,0<br>lagert 10,0 | exo-3                       |
| 0,70     | 1        | dm      |                               | syn-7                       |
| 0,87     | 1        | ddq     | 10,0/2,7/1,5                  | anti-7                      |
| 1,11     | 2        | k       |                               | exo+endo-6                  |
| 1,45     | 1        | ddd     | 13,0/8,0/2,7                  | endo-3                      |
| 1,88     | 1        | ddm     | 4,0/1,5                       | 4-H                         |
| 1,90     | 1        | s, br   |                               | 1-H                         |
| 3,58     | 1        | ddd, br | 8,0/7,6/4,0                   | endo-2                      |
| 5,54     | 1        | s, br   | (7,6)                         | $-\text{NHCOCF}_3$          |

Zur Aufspaltung des endo-2-H siehe NMR-Anmerkung 6.1.24..

$^{19}\text{F-NMR}$ : 75,4 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )

| $\delta$ | Integral | Form | Zuordnung          |
|----------|----------|------|--------------------|
| -77,2    | 3        | s    | $-\text{NHCOCF}_3$ |

IR: KBr-Preßling, ( $\text{cm}^{-1}$ )

(3320, 3100, 2970, 2880, 1695, 1550, 1455, 1445, 1410 alle Banden breit), 1385, 1340, 1313, 1290, 1270, 1255, 1215, 1200-1165 br., 1160, 1142, 1070, 1053, 1005, 978, 952, 931, 917, 902, 880, 855, 838, 790, 780, 755, 727, 695, 680, 670, 655.

6.1.24. endo-6-(Trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]heptan-exo-2-yl-trifluoracetamid 49 und endo-5-(Trimethylsilyl)-bicyclo[2.2.1]heptan-exo-2-yl-trifluoracetamid 50.

Ansatz der Hydroborierung:

10,0 g (60,1 mmol) endo-5-Trimethylsilyl-2-norbornen 44

50 ml abs. Diglyme

3,2 g (87,4 mmol) Natriumborhydrid

16 ml abs. Diglyme

9,63 g (67,4 mmol) Bortrifluoriddiethyletherat (3,4 Äquiv.)

Durchführung: analog der Vorschrift von 6.2.9..

#### Aminierung:

Man tropfte eine Lösung aus 7,8 g (80 mmol) Hydroxylamin-O-sulfonsäure in 50 ml abs. Diglyme zum Alkylboran, wobei sich nach ca. 10 ml ein weißer Niederschlag bildete, der sich nach vollständiger Zugabe wieder auflöste. Man erhitzte 3 Stunden auf 100°C, ließ abkühlen, goß 50 ml konz. Salzsäure hinzu und rührte 2,5 Stunden.

Aufarbeitung: Nach Zugabe von 50 ml Ether wurde die Lösung mit 10-m Kalilauge alkalisiert, die org. Phase abgetrennt und die wäßrige mehrmals mit Ether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden nochmals mit 1-m Kalilauge gewaschen, über  $K_2CO_3$  getrocknet und bei 40°C/200 mbar bis auf 200 ml eingeeengt. Anschließend wurde trockener Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet, wobei kurzfristig Aminhydrochlorid ausfiel, das sich bei weiterer HCl-Einleitung aber wieder auflöste. Die flüchtigen Anteile wurden im Wasserstrahlvakuum bei 60°C abrotiert. Man versetzte mit 150 ml Pentan und nutschte das ausfallende Hydrochloridgemisch ab, das aus Essigester/Methanol 9:1 umkristallisiert wurde (Ausbeute an dieser Stelle: 1,96 g, 15%). Aus der Mutterlauge konnten nach 7 Wochen weitere 3,3 g isoliert werden. Die gesamte Aminhydrochloridausbeute belief sich somit auf 5,26 g (40%).

#### Darstellung und Trennung der Trifluoracetamide 49 und 50:

Durchführung: Eine Suspension aus 2,34 g (10,65 mmol) Aminhydrochloridgemisch des Voransatzes und 10 ml abs. Pyridin wurde tropfenweise mit 2,24 g Trifluoressigsäureanhydrid versetzt. Man erhitzte 15 Min. auf 120°C. Nach dem Abkühlen kristallisierte eine weiße Substanz aus.

Aufarbeitung: Die flüchtigen Bestandteile rotierte man im Wasserstrahlvakuum ab. Der Rückstand wurde mit 50 ml Ether gründlich extrahiert (Ultraschallbad) und vom verbleibenden Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wurde 2 mal mit 2-m Salzsäure, dann mit Wasser neutralgewaschen und über  $MgSO_4$  getrocknet. Man engte bis zur Trockne ein und befreite das rohe Trifluoracetamidgemisch von Polymerisationsprodukten, indem es auf eine 10 cm Kieselgelsäule aufgetragen und mit 200 ml Pentan/Ether 80:20 eluiert wurde.

AGC (8 m CW 20M, 120°C):

| $t_R$    | Anteile | Substanz                                                             |
|----------|---------|----------------------------------------------------------------------|
| 5,3 Min. | 53%     | endo-6-Me <sub>3</sub> Si-exo-2-norbornyl-trifluoracetamid <u>49</u> |
| 8,1 Min. | 47%     | endo-5-Me <sub>3</sub> Si-exo-2-norbornyl-trifluoracetamid <u>50</u> |

Die Trennung der isomeren Amide gelang durch HPLC auf Kieselgel mit Ether/Hexan 4:96.

| $t_R$     | Substanz  |
|-----------|-----------|
| 22,5 Min. | <u>49</u> |
| 26,5 Min. | <u>50</u> |

Die Substanzen wurden nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und als farblose Kristalle isoliert.

Die folgenden Angaben beziehen sich auf 49: Fp.: 115°C.

Ausbeute: 0,98 g (33% bezügl. des eingesetzten Hydrochloridgemischs).

IR: KBr-Preßling, (cm<sup>-1</sup>)

3350 br., 3300 br., 3110, 2990, 2970, 2950, 2910, 2885, 2860, 1695 br., 1560 br., 1460, 1415, 1385, 1337, 1325, 1305, 1293, 1275, 1265, 1255, 1237, 1220, 1210-1165 br., 1133, 1120, 1080, 1050, 1030, 1002, 988, 960, 955, 945, 930, 913, 887, 880-795 br., 787, 780, 765, 760, 733, 695, 690, 675, 625.

Elementaranalyse:

Bruttoformel: C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>F<sub>3</sub>NOSi Molmasse: 279,38 g/mol

berechnet: 51,59% C; 7,22% H; 5,01% N

gefunden: 51,71% C; 7,33% H; 5,14% N

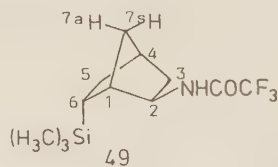
<sup>19</sup>F-NMR: 75,4 MHz (CDCl<sub>3</sub>)

| $\delta$ | Integral | Form | Zuordnung            |
|----------|----------|------|----------------------|
| -77,17   | 3        | s    | -NHCOCF <sub>3</sub> |

$^1\text{H-NMR}$ : 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )

| $\delta$ | Integral | Form  | Kopplung (Hz)     | Zuordnung                   |
|----------|----------|-------|-------------------|-----------------------------|
| 0,08     | 9        | s     | -                 | $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ |
| 0,97     | 1        | ddd   | 12,5/6,5/4,0      | exo-6                       |
| 1,05     | 1        | ddd   | 11,8/6,5/1,7      | endo-5                      |
| 1,23     | 1        | ddt   | 13,5/4,0/3,0      | exo-3                       |
| 1,28     | 1        | ddq   | 10,0/2,6/1,5      | anti-7                      |
| 1,40     | 1        | dq    | 10,0/1,7          | syn-7                       |
| 1,71     | 1        | dddd  | 12,5/11,8/4,5/3,0 | exo-5                       |
| 1,77     | 1        | ddd   | 13,5/8,0/2,6      | endo-3                      |
| 2,35     | 1        | dm    | 4,0               | 1-H                         |
| 2,38     | 1        | ddm   | 4,5/4,0           | 4-H                         |
| 3,94     | 1        | tdm   | 8,0/3,0           | endo-2                      |
| 5,98     | 1        | s, br | (8,0)             | $-\text{NHCOCF}_3$          |

Das endo-2-H zeigte mit dem NH-Proton eine  $^3\text{J}$ -Kopplung von 8,0 Hz (daher die Aufspaltung des endo-2-H), die nach Schüttern mit  $\text{D}_2\text{O}$  verschwand.

COSY 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )

| $\delta$ | sichtbare Kopplung mit | Zuordnung                   |
|----------|------------------------|-----------------------------|
| 0,08     | -                      | $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ |
| 0,97     | 5x, 5n, 1-H            | exo-6                       |
| 1,05     | 5x, 6x, 7s             | endo-5                      |
| 1,23     | 3n, 4-H, 5x, 2n        | exo-3                       |
| 1,28     | 7s, 3n, 1-H, 4-H, 2n   | anti-7                      |
| 1,40     | 7a, 5n, 1-H, 4-H       | syn-7                       |
| 1,71     | 6x, 5n, 4-H, 3x        | exo-5                       |
| 1,77     | 3x, 2n, 7a             | endo-3                      |
| 2,35     | 6x, 7s, 7a             | 1-H                         |
| 2,38     | 5x, 3x, 7s, 7a         | 4-H                         |
| 3,94     | 3n, 3x, 7a             | endo-2                      |
| 5,98     | wurde nicht projiziert | $-\text{NHCOCF}_3$          |

Die folgenden Angaben beziehen sich auf 50: Fp.: 96°C.

Ausbeute: 0,83 g (28% bezügl. des eingesetzten Hydrochlorids).

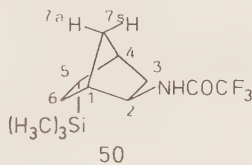
$^1\text{H-NMR}$ : 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )

| $\delta$ | Integral | Form  | Kopplung (Hz)    | Zuordnung                   |
|----------|----------|-------|------------------|-----------------------------|
| 0,01     | 9        | s     | -                | $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ |
| 0,90     | 1        | dddd  | 12,5/6,8/3,5/2,7 | exo-5                       |
| 1,15     | 2        | k     |                  | exo-3, endo-6               |
| 1,30     | 1        | ddq   | 10,0/2,7/1,5     | anti-7                      |
| 1,40     | 1        | dq    | 10,0/1,5         | syn-7                       |
| 1,77     | 1        | td    | 12,5/5,0         | exo-6                       |
| 2,03     | 1        | ddd   | 13,7/8,0/2,7     | endo-3                      |
| 2,32     | 1        | d, br | 5,0              | 1-H                         |
| 2,39     | 1        | tm    | 3,5              | 4-H                         |
| 3,66     | 1        | dddm  | 8,0/7,5/4,0      | endo-2                      |
| 6,05     | 1        | s, br | (7,5)            | $-\text{NHCOCF}_3$          |

Zur Aufspaltung des endo-2-H siehe obere Anmerkung!

$^{19}\text{F-NMR}$ : 75,4 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )

| $\delta$ | Integral | Form | Zuordnung          |
|----------|----------|------|--------------------|
| -77,19   | 3        | s    | $-\text{NHCOCF}_3$ |



IR: KBr-Preßling, ( $\text{cm}^{-1}$ )

3315 br., 3280 br., 3260 br., 3105, 2980, 2960, 2890, 2860, 1715 br., 1685 br., 1560 br., 1460, 1410, 1385, 1340, 1305, 1260, 1235-1150 br., 1135, 1120, 1075, 1053, 1025, 1007, 983, 952, 940, 930, 912, 892, 883-795 br., 785, 770, 758, 750, 725, 693, 675, 663.

#### 6.1.25. endo-6-(Trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]heptyl-exo-2-amin 31.

Durchführung: Eine Lösung aus 1,4 g (5,24 mmol) endo-6-Trimethylsilyl-exo-2-norbornyl-trifluoracetamid 49 in 5 ml Methanol wurde tropfenweise mit einer Lösung aus 1,0 g (17,8 mmol) Kaliumhydroxid in 20 ml Methanol versetzt und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Aufarbeitung: Das Lösungsmittel wurde bei 50-60°C und 200 mbar abrotiert. Man versetzte mit 100 ml Ether und wusch 2 mal mit 10 ml Wasser, trocknete über  $K_2CO_3$  und engte bei 200 mbar bis auf ca. 20 ml ein. Das rohe Amin überführte man in einen Schütteltrichter und fügte solange konz. Salzsäure hinzu, bis sich anfänglich ausgefallenes Hydrochlorid in der wäßrigen Phase gelöst hatte. Diese wäßrige Phase wurde 2 mal mit 10 ml Ether gewaschen. Die wäßrigen Anteile rotierte man im Wasserstrahlvakuum bei 60°C ab und kristallisierte das zurückbleibende Hydrochlorid aus Essigester/Methanol um, das im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde. Fp.: 227°C (abgeschm.).

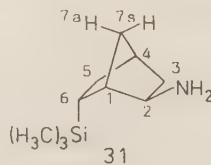
Ausbeute: 0,91 g (95%).

Eine kleiner Teil der Substanz wurde analog der Vorschrift von 6.1.21. ins freie Amin 31 überführt und NMR-spektrometriert.

$^1H$ -NMR: 400 MHz ( $C_6D_6$ )

| $\delta$ | Integral | Form  | Kopplung (Hz)     | Zuordnung                          |
|----------|----------|-------|-------------------|------------------------------------|
| 0,00     | 9        | s     | -                 | -Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| 0,70     | 2        | s, br | -                 | NH <sub>2</sub>                    |
| 0,77     | 1        | ddd   | 12,5/6,2/3,9      | exo-6                              |
| 0,90     | 1        | ddd   | 11,5/6,2/1,7      | endo-5                             |
| 0,96     | 1        | ddt   | 12,5/4,0/2,6      | exo-3                              |
| 1,02     | 1        | ddq   | 9,5/2,5/1,5       | anti-7                             |
| 1,44     | 1        | ddd   | 12,5/7,5/2,5      | endo-3                             |
| 1,53     | 1        | dddd  | 12,5/11,5/4,5/3,0 | exo-5                              |
| 1,67     | 1        | dq    | 9,5/1,6           | syn-7                              |
| 1,89     | 1        | dm    | 3,5               | 1-H                                |
| 2,17     | 1        | ddm   | 4,5/4,0           | 4-H                                |
| 2,91     | 1        | ddm   | 7,5/2,0           | endo-2                             |

Das exo-5-Proton hat eine größere vicinale ( $^3J_{5x-6x} = 12,5$  Hz) als geminale Kopplung ( $^2J_{5x-5n} = 11,5$  Hz).



IR: KBr-Preßling, ( $\text{cm}^{-1}$ ) (Aminhydrochlorid)

3600-3280 br., 3200, 3180, 3160-2720 br., 2710, 2680, 2630, 2590, 2575, 2485, 2470, 2070, 2050, 1605 br., 1500 br., 1478, 1470, 1455, 1444, 1385, 1315, 1310, 1305, 1300, 1292, 1250 br., 1217, 1195, 1163, 1100, 1080, 1046, 1027, 992, 975, 947, 933, 918, 908, 883, 875-780 br., 770, 759, 746, 690, 683, 653.

Elementaranalyse: (Aminhydrochlorid)

Bruttoformel:  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{ClNSi}$  Molmasse: 219,82 g/mol

berechnet: 54,65% C; 10,09% H; 6,37% N

gefunden: 54,57% C; 10,01% H; 6,46% N

## 6.2. Synthesen disilylierter Bicyclo[2.2.1]heptylderivate und ihrer Vorstufen.

### 6.2.1. 1,2-Bis(trichlorsilyl)ethan 54.<sup>49,50)</sup>

Durchführung: In einem 150 ml Monelstahlautoklaven wurde eine Mischung aus 80 g (0,495 mol) Vinyltrichlorsilan 40, 67 g (0,495 mol) Trichlorsilan und 15 mg Hexachlorplatin-säurehexahydrat unter Rühren auf 150°C erhitzt. Nach etwa 15 Minuten beobachtete man einen raschen Druckanstieg auf ca. 20 bar. Man ließ auf Raumtemperatur abkühlen und sammelte die braune Lösung im verschlossenen 2-l Rundkolben. Die Druckreaktion wurde 15 mal wiederholt bis 2320 g 40 und Trichlorsilan umgesetzt worden waren.

Aufarbeitung: Das gesammelte Rohprodukt wurde unter Feuchtigkeitsschluß bei reduziertem Druck über eine Zinke-Apparatur destilliert. Man erhielt 3 Fraktionen: ca. 100 g eines Vorlaufs aus nicht umgesetzten Edukten, ca. 200 g einer nicht näher untersuchten schwarzen Flüssigkeit, die bei 8 Torr oberhalb 85°C siedete, und die Fraktion des gewünschten Produkts 54.

Kp.<sub>g</sub>: 81°C; Fp.: 22,5°C (Lit.: 25°C<sup>49)</sup>, 28°C<sup>51)</sup>).

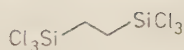
Ausbeute: 1995 g (86%).

AGC (20 m OV 101, 120°C):  $t_R$ : 8,0 Min., Reinheit >98%.

Beim 2%-igen Anteil handelte es sich wahrscheinlich um das 1,1-Isomere von 54.

$^1\text{H-NMR}$ : 80 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )

| $\delta$ | Integral | Form | Zuordnung                   |
|----------|----------|------|-----------------------------|
| 1,60     | 4        | s    | $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ |



54

IR: Film, ( $\text{cm}^{-1}$ )

2920, 1410, 1160, 1075, 885, 830, 790, 750, 678, 672, 610.

### 6.2.2. 1,2-Bis(trichlorsilyl)-1-chlorethan 55.<sup>20)</sup>

Durchführung: Die Apparatur zur radikalischen Chlorierung bestand aus einem 2-l Dreihalskolben mit KPG-Rührer, einem auf ca.  $-65^\circ\text{C}$  gekühlten Metallkühler,  $\text{Cl}_2$ -Einleitungssystem,  $\text{HCl}$ -Ableitungssystem und einer 2000 W Halogenlampe. Das Gaseinleitungssystem setzte sich zusammen aus einer wägbaren  $\text{Cl}_2$ -Glasbombe mit seriell angeschlossener Sicherheitswaschflasche,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Trocknungsflasche, Sicherheitswaschflasche und Gaseinleitungsrohr. Das Gasableitungssystem wurde gebildet aus einem  $\text{CaCl}_2$ -Trockenturm, einer Sicherheitswaschflasche und  $\text{H}_2\text{O}$ -Waschflasche. In 1000 g (3,37 mol) 1,2-Bis(trichlorsilyl)ethan 54 wurden unter Rühren und Bestrahlung zügig 239 g (3,37 mol) Chlorgas eingeleitet. Die Lösung heizte sich stark auf. Freiwerdender Chlorwasserstoff konnte am Gasableitungssystem nachgewiesen werden. Nach ca. 4 Stunden war die vorgegebene Chlormenge eingeleitet worden. Die Reaktion wurde wie folgt abgebrochen: Das Gaseinleitungsrohr zog man aus der Reaktionslösung heraus. Man entfernte die Chlorbombe und leitete stattdessen einen  $\text{N}_2$ -Strom gleicher Stärke in die Lösung ein. Der Spülvorgang wurde solange unter Bestrahlung durchgeführt, bis die gelbe Farbe des Chlors verschwunden war. Man kühlte den Dreihalskolben mit Eiswasser rasch auf Raumtemperatur ab und ließ zur Entfernung gelöster  $\text{HCl}$ -Anteile noch ca. 1 Stunde mit Stickstoff spülen. 1123 g Rohprodukt wurden isoliert.

Ein zweiter Ansatz mit den Einwaagen 1060 g (3,57 mol) 54 und 253 g (3,57 mol) Chlor lieferte 1182 g Rohprodukt.

AGC: 20 m OV 101, 130°C\*)

| $t_R$        | Anteile | Substanz                                                      |
|--------------|---------|---------------------------------------------------------------|
| 6,3 Min.     | 29%     | <u>54</u>                                                     |
| 9,5 Min.     | 2%      | isomeres Produkt zu <u>55</u> ?                               |
| 10,0 Min.    | 57%     | $\text{Cl}_3\text{SiCHClCH}_2\text{SiCl}_3$ <u>55</u>         |
| 15,5 Min.**) | 12%     | $\text{Cl}_3\text{SiC}(\text{Cl}_2)\text{-CH}_2\text{SiCl}_3$ |

Aufarbeitung: Das Produktgemisch wurde über eine 1 m Spaltrohrkolonne fraktioniert. Fraktionierparameter: Ölbadtemperatur: 105-115°C, Blasentemperatur: 105-112°C, Kolonnenmanteltemperatur: 80-95°C, Kolonnenkopftemperatur: 82-97°C, Druck: 10 Torr, Rücklaufverhältnis: 10:2.

Kp.<sub>14</sub>: 103-104°C (Lit. Kp.<sub>737</sub>: 225°C).

Ausbeute: Nach der Isolierung von 507,4 g 55 wurde die Destillation abgebrochen.

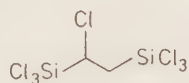
AGC (20 m OV 101, 130°C):

$t_R$ : 10,0 Min., 97%, 55

$t_R$ : 9,5 Min., 3%, vermutlich ein Isomeres zu 55

$^1\text{H-NMR}$ : 80 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )

| $\delta$ | Integral | Form   | Zuordnung         |
|----------|----------|--------|-------------------|
| 2,10     | 2        | k (AB) | $-\text{CH}_2-$   |
| 3,90     | 1        | m (X)  | $-\text{CH}-$<br> |



55

\*) Die Chlorierung von 54 bei Siedetemperatur ohne zusätzliche Lichteinstrahlung, analog der Vorschrift von Petrov,<sup>20)</sup> ergab abweichend von der Literatur die gleiche Produktverteilung wie oben beschrieben. Die thermische Umsetzung dauerte jedoch 6 mal länger als die photochemische.

\*\*) Das Produkt bei  $t_R = 15,5$  Min. zeigte im  $^1\text{H-NMR}$  ein Singulett bei 2,70 ppm, was auf die 1,1-dichlorierte Verbindung  $\text{Cl}_3\text{SiC}(\text{Cl}_2)\text{-CH}_2\text{SiCl}_3$  hinweist.

IR: Film, ( $\text{cm}^{-1}$ )

2950, 2935, 2905, 1530, 1410, 1395, 1295, 1255, 1230, 1160, 1130, 1015, 965, 920, 890, 830, 820, 775, 740, 620.

### 6.2.3. 1,1-Bis(trichlorsilyl)ethen 57.<sup>20)</sup>

Durchführung: Die Apparatur zur Dehydrochlorierung bestand aus einem 500-ml Rundkolben mit Rückflußkühler, Teflondichtung zwischen Kolben und Kühler, und nachgeschalteter Kombination aus  $\text{CaCl}_2$ -Trockenturm, Sicherheitswaschflasche sowie  $\text{H}_2\text{O}$ -Waschflasche. Eine Suspension aus 15 g (0,11 mol) wasserfreiem Aluminiumtrichlorid in 507,4 g (1,53 mol) 1,1-Bis(trichlorsilyl)-1-chlorethan 55 wurde unter Rühren auf 170-180°C erhitzt, bis die HCl-Entwicklung deutlich nachließ (ca. 40 Min.).

Aufarbeitung: Unter Feuchtigkeitsausschluß erfolgende, fraktionierte Destillation über eine 30 cm Vigreuxkolonne mit Entschäumer ergab 3 Fraktionen:

1. Kp.<sub>760</sub>: 53-90°C, 70 g flüchtige Crackprodukte
2. Kp.<sub>18</sub>: 80-85°C, 230 g 1,1- u. 1,2-Bis(trichlorsilyl)ethen
3. Kp.<sub>18</sub>: 85-117°C, 150 g Edukt + unbekanntes Produkt

Die 2. Fraktion enthielt mitsublimiertes  $\text{AlCl}_3$ , das vor der Feindestillation mit der Spaltrohrkolonne durch 3 maliges Destillieren über eine Vigreux-Kolonne entfernt wurde.

AGC der 2. Fraktion (20 m OV 101, 130°C):

| $t_R$    | Anteile | Substanz                                          |
|----------|---------|---------------------------------------------------|
| 5,5 Min. | 31,7%   | $\text{trans-Cl}_3\text{SiCH=CHSiCl}_3$ <u>56</u> |
| 6,1 Min. | 68,3%   | $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{C=CH}_2$ <u>57</u> |

Das Gemisch aus 56 und 57 wurde unter Feuchtigkeitsausschluß ( $\text{CaCl}_2$ -Trockenturm) über eine 1 m Spaltrohrkolonne fraktioniert destilliert. Fraktionierparameter: Ölbadtemperatur: 107°C, Blasentemperatur: 106°C, Kolonnenmanteltemperatur: 91°C, Kolonnenkopftemperatur: 101°C, Druck: 53±1 mbar, Rücklaufverhältnis: 50:1, Dauer: 2 Wochen.

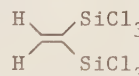
Siede- und Schmelzpunkte:

1. 56: Kp.<sub>53mbar</sub>: 101°C, (Lit.<sup>20</sup>): Kp.<sub>740</sub>: 190,5°C);  
Fp.: 38,5°C (Lit.<sup>20</sup>): 36,1°C).
2. 57: Kp.<sub>53mbar</sub>: 103°C, Fp.: <-20°C.

Ausbeute: Nach der Isolierung von 143,7 g 57 wurde die Feindestillation abgebrochen.

AGC (20 m OV 101, 130°C): t<sub>R</sub>: 6,1 Min., 99%, 57.

<sup>1</sup>H-NMR: 80 MHz (CDCl<sub>3</sub>)

| δ    | Integral | Form | Zuordnung        |                                                                                   |
|------|----------|------|------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| 7,15 | 2        | s    | =CH <sub>2</sub> |  |

<sup>13</sup>C-NMR 100,6 MHz (CDCl<sub>3</sub>), breitbandentkoppelt 57

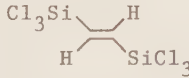
| δ     | Zuordnung                           |
|-------|-------------------------------------|
| 140,2 | =C(SiCl <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |
| 155,2 | =CH <sub>2</sub>                    |

IR: Film, (cm<sup>-1</sup>)

3140, 3000, 2965, 1575, 1460, 1425, 1350, 1265, 1160, 1010, 850, 750, 680, 635, 615 br.

Als ein Strukturzuordnungskriterium für 57 diene die IR-"erlaubte" Valenzschwingung der C=C-Doppelbindung bei 1575 cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR: 80 MHz (CDCl<sub>3</sub>)

| δ    | Integral | Form | Zuordnung            |                                                                                     |
|------|----------|------|----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| 7,01 | 2        | s    | =CHSiCl <sub>3</sub> |  |

<sup>13</sup>C-NMR 100,6 MHz (CDCl<sub>3</sub>), breitbandentkoppelt 56

| δ     | Zuordnung            |
|-------|----------------------|
| 145,8 | =CHSiCl <sub>3</sub> |

IR: Film, (cm<sup>-1</sup>)

3000, 2965, 1270, 1260, 1180, 1100 br., 1000, 965, 935, 845, 770 br., 695, 670, 615 br.

Als ein Strukturzuordnungskriterium für 56 diente das Fehlen der Valenzschwingung der C=C-Doppelbindung, da sie IR-"verboten" ist.

#### 6.2.4. 5,5-Bis(trichlorsilyl)bicyclo[2.2.1]hept-2-en 58.

Durchführung: Die Apparatur zur Diels-Alder Reaktion bestand aus einem 250-ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler,  $\text{CaCl}_2$ -Trockenrohr und Tropftrichter mit Trockeneiskühlung. 143,6 g (0,487 mol) 1,1-Bis(trichlorsilyl)ethylen 57 wurden auf 60-70°C erhitzt und unter Rühren 32,2 g (0,487 mol) frisch hergestelltes, auf -78°C gekühltes Cyclopentadien 39 langsam zugetropft (ca. 1 Tropfen pro sek.). Anschließend rührte man 3 Stunden bei 60-70°C.

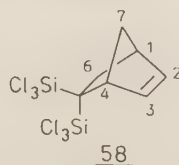
Aufarbeitung: Das Rohprodukt, das laut GC-Analyse keine Edukte enthielt, wurde ohne Aufarbeitung weiterverarbeitet, da der Versuch, 58 im Hochvakuum durch Destillation zu reinigen, mißlang. Bei etwa 110°C fand eine Retro-Diels-Alder Spaltung statt, so daß in der Vorlage nur die Spaltprodukte 57, 39 und Dicyclopentadien aufgefangen werden konnten.

Ausbeute: 175,8 g (quantitativ).

AGC (10 m OV 17, 100°C, stark erhöhter  $\text{H}_2$ -Trägergasstrom):  
 $t_R$ : 11,4 Min.; Reinheit >99%.

$^1\text{H-NMR}$ : 80 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )

| $\delta$ | Integral | Form    | Kopplung (Hz) | Zuordnung   |
|----------|----------|---------|---------------|-------------|
| 1,49     | 1        | ddd     | 9,0/4,0/1,7   | 7-H         |
| 2,05     | 2        | k       |               | endo-6, 7-H |
| 2,40     | 1        | dd      | 13,0/3,0      | exo-6       |
| 3,20     | 1        | m       |               | 1-H         |
| 3,51     | 1        | m, fein |               | 4-H         |
| 6,27     | 1        | dd      | 5,3/3,0       | vinyl-H     |
| 6,38     | 1        | dd      | 5,3/2,7       | vinyl-H     |



IR: Film, (cm<sup>-1</sup>)

3150, 3085, 3030, 2995, 2980, 2960, 2940, 2910, 2900, 1640 br., 1580, 1575, 1565, 1475, 1460, 1425, 1345, 1292, 1285, 1265, 1255, 1218, 1190, 1165, 1160, 1130, 1110, 1040, 1015, 982, 962, 947, 930, 910, 880, 850, 830, 820, 790, 775, 760, 750, 730, 690, 620 br.

Elementaranalyse:

Bruttoformel: C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>

Molmasse: 361,03 g/mol

berechnet: 23,29% C; 2,23% H

gefunden: 23,48% C; 2,19% H

6.2.5. 5,5-Bis(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]hept-2-en 62.

Durchführung: Die Apparatur zur Methylierung von Silylhalogenverbindungen bestand aus einem 4-l Dreihalskolben mit 2 aufeinandergesetzten Rückflußkühlern, CaCl<sub>2</sub>-Trockenrohr mit nachgeschaltetem Blasenähler, KPG-Rührer, 250 ml Tropftrichter und N<sub>2</sub>-Spülung. Zur Darstellung des Grignard-Reagenzes suspendierte man unter N<sub>2</sub> 65,8 g (2,70 mol) Magnesiumspäne in 1,9 l abs. Ether. Unter kräftigem Rühren tropften 384,0 g (2,71 mol) Methyljodid derart hinzu, daß sich ein zügiger Rückfluß einstellte. Anschließend ließ man noch weitere 90 Min. sieden. In 100 ml abs. Ether gelöste 91,4 g (0,253 mol) 5,5-Bis(trichlorsilyl)-2-norbornen 58 wurden rasch zugetropft und in einer Stickstoffatmosphäre zunächst 7 Tage unter Rückfluß gerührt. Danach destillierte man in- nen thermometerkontrolliert ca. 1 l Ether ab, wobei die Siedetemperatur der Reaktionsmischung auf 40°C anstieg. Man ließ weitere 28 Tage unter Rückfluß rühren. Der Reaktionsfortschritt konnte täglich indirekt kontrolliert werden, indem Proben der Lösung mit abs. Ether etwa zur Hälfte verdünnt, vorsichtig mit gleichem Volumen abs. Methanol versetzt und ca. 10 Min. geschüttelt wurden. Noch halogenierte Silylvalenzen veretherten dabei quantitativ, sodaß jede Methoxygruppe einer noch nicht methylierten Koordinationsstelle am Silicium entsprach. Das gebildete Silylmethylethergemisch konnte nach Absetzung der Salze analytisch gaschromatographiert werden. Das vollständig methylierte

Produkt hatte auf einer OV 17-Säule die kürzeste Retentionszeit. Die mono-, di-, tri-, tetra-, penta- und hexamethoxysilane hatten, in gleicher Reihenfolge, zunehmende Retentionszeiten. Man konnte so anhand der Produkt-Peakverteilungen eine Aussage über den Methylierungsgrad machen. Die Reaktion war beendet, nachdem die Methoxysilane nicht mehr nachgewiesen werden konnten. (Die analytische Kontrolle der Reaktion war notwendig, da bei wäßriger Aufarbeitung der Reaktionslösung, halogenierte Silane polymerisierten und mittels AGC nicht nachzuweisen waren.) Nach insgesamt 35 Tagen betrug der Umsatz laut AGC >95%.

Aufarbeitung: Nach Entfernung des Heizbades tropfte man langsam 150 ml Methanol zu. Anschließend wurden 500 ml Wasser zugefügt. Zur Auflösung des Magnesiumhydroxidniederschlags versetzte man mit einer Lösung aus 100 g Eis und 70 g konz. Schwefelsäure. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wäßrige 4 mal mit 200 ml Ether und 2 mal mit 200 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit kleinen Portionen Wasser neutralgewaschen, zur Entfernung letzter Säurespuren 1 mal mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung. Bei der Aufarbeitung durch peroxidhaltigen Ether freigewordenes Jod wurde durch 3 maliges Extrahieren mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung überwiegend entfernt. Die Trocknung des organischen Materials erfolgte über  $\text{MgSO}_4$ . Die flüchtigen Anteile rotierte man im Wasserstrahlvakuum ab. Ausbeute an Rohprodukt: 61 g. Feindestillation über eine 15 cm Füllkörperkolonne im Ölpumpenvakuum ergab in der Vorlage auskristallisierendes, farbloses 5,5-Bis(trimethylsilyl)-2-norbornen 62.

$\text{Kp}_{0,73}$ : 88°C;  $\text{Fp.}$ : 52°C.

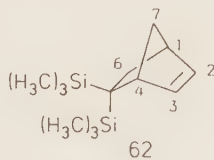
Ausbeute: 48 g (80%).

Drei weitere Ansätze aus je 28,11 g (77,9 mmol) 58, 90,87 g (3,74 mol) Mg-Späne, 530,5 g (3,74 mol) Methyljodid in 2 l Ether wurden 22 Tage unter Rückfluß gerührt. Obwohl der  $\text{MeMgJ}$ -Überschuß 8-fach war, konnten insgesamt nur 19 g (34%) des Alkens 62 isoliert werden. Bei der Reaktion kommt es weniger auf den Überschuß an Methylierungsreagenz als auf die Reaktionsdauer an.

AGC (10 m OV 17, 100°C, stark erhöhter H<sub>2</sub>-Trägergasstrom):  
t<sub>R</sub>: 5,2 Min.; Reinheit >96%.

<sup>1</sup>H-NMR: 80 MHz (CDCl<sub>3</sub>)

| δ         | Integral | Form | Kopplung (Hz) | Zuordnung                          |
|-----------|----------|------|---------------|------------------------------------|
| 0,00      | 9        | s    | -             | -Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| 0,10      | 9        | s    | -             | -Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| 1,17      | 1        | dm   | 8,0           | 7-H                                |
| 1,28-1,50 | 2        | k    |               | 7-H, endo-6                        |
| 1,82      | 1        | dd   | 11,6/3,4      | exo-6                              |
| 2,90      | 2        | k    |               | 1-H, 4-H                           |
| 5,92      | 1        | dd   | 5,3/3,2       | vinyl-H                            |
| 6,20      | 1        | dd   | 5,3/2,6       | vinyl-H                            |



IR: Film, (cm<sup>-1</sup>)

3150, 3075, 3020, 2990, 2980, 2960, 2940, 2925, 2915, 2895,  
2880, 2860, 2820, 1575, 1565, 1475, 1457, 1450, 1425, 1342,  
1310, 1288, 1260, 1255, 1200, 1175, 1158, 1120, 1105, 1070,  
1038, 1015, 982, 965, 948, 910, 895, 850 br., 820, 790, 782,  
765, 755, 733, 710, 695, 680, 635, 620.

Elementaranalyse:

Bruttoformel: C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>Si<sub>2</sub>

Molmasse: 238,52 g/mol

berechnet: 65,48% C; 10,99% H

gefunden: 65,41% C; 11,01% H

#### 6.2.6. 5,5-Bis(trimethyoxysilyl)bicyclo[2.2.1]hept-2-en 61.

Durchführung: 200 mg (0,554 mol) 5,5-Bis(trichlorsilyl)-2-norbornen 58 wurden unter Rühren langsam mit einer Lösung aus 400 mg (12,5 mmol) abs. Methanol und 400 mg abs. Pyridin versetzt. Die Reaktionsmischung erwärmte sich spontan, und es fiel Pyridiniumhydrochlorid aus. Man ließ 1 Stunde bei Raumtemperatur rühren.

Aufarbeitung: Im Wasserstrahlvakuum wurde bei 55°C Methanol und Pyridin abrotiert. Der Rückstand wurde mit Ether extrahiert. Man filtrierte vom Feststoff ab und entfernte die flüchtigen Bestandteile bei 20 Torr am Rotationsverdampfer. Eine fraktionierte Destillation lieferte 139 mg (75%) 5,5-Bis(trimethoxysilyl)-2-norbornen 61.

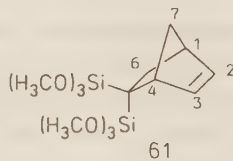
Kp<sub>0,01</sub>: 73°C.

AGC (10 m OV 17, 100°C, stark erhöhter H<sub>2</sub>-Trägergasstrom):

t<sub>R</sub>: 9,8 Min.; Reinheit 93%.

<sup>1</sup>H-NMR: 80 MHz (CDCl<sub>3</sub>)

| δ    | Integral | Form | Kopplung (Hz) | Zuordnung                           |
|------|----------|------|---------------|-------------------------------------|
| 1,15 | 1        | ddd  | 8,2/4,1/1,8   | 7-H                                 |
| 1,40 | 1        | ddm  | 11,3/2,0      | endo-6                              |
| 1,60 | 1        | dm   | 8,2           | 7-H                                 |
| 1,98 | 1        | dd   | 11,3/3,5      | exo-6                               |
| 2,88 | 1        | m    |               | 4-H                                 |
| 3,03 | 1        | m    |               | 1-H                                 |
| 3,52 | 9        | s    | -             | -Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| 3,60 | 9        | s    | -             | -Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| 5,97 | 1        | dd   | 5,4/3,0       | vinyl-H                             |
| 6,16 | 1        | dd   | 5,4/2,8       | vinyl-H                             |



IR: Film, (cm<sup>-1</sup>)

3150, 3070, 2980, 2960, 2930, 2900, 2885, 1465 br., 1340, 1200 br., 1100 br., 1045, 1025, 985, 975, 955, 925, 915, 900, 865, 840, 820, 810, 780, 735, 720, 675, 665.

6.2.7. exo-5,endo-6-Bis(trichlorsilyl)bicyclo[2.2.1]hept-2-en 59.

Ansatz: 8,84 g (30,0 mmol) 1,1-und-1,2-Bis(trichlorsilyl)-ethen als 68,5/31,5-Gemisch

1,98 g (30,0 mmol) frisches Cyclopentadien

Durchführung: Das o. a. Alkengemisch wurde analog der Vorschrift von 6.2.4. bei 60-70°C unter Rühren mit frisch hergestelltem, auf -78°C gekühltem Cyclopentadien versetzt. Anschließend rührte man 1 Stunde bei 60°C.

AGC (14,4 m OV 17, 100°C):

| $t_R$        | Anteile                                     | Substanz  |
|--------------|---------------------------------------------|-----------|
| 5,0 Min. 33% | exo-5,endo-6-Bis(trichlorsilyl)-2-norbornen | <u>59</u> |
| 9,8 Min. 66% | 5,5-Bis(trichlorsilyl)-2-norbornen          | <u>58</u> |

Aufarbeitung: Über eine 20 cm Vigreux-Kolonne wurde das Adduktgemisch destilliert. Man erhielt 2 Fraktionen:

1. Kp.<sub>2</sub>: 48°C, 57, 39 und Cyclopentadienelomere (Retro-Diels-Alder Spaltung).

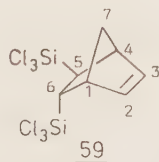
Ausbeute: 3,9 g.

2. Kp.<sub>2</sub>: 112°C, 59.

Ausbeute: 3,4 g (100%).

<sup>1</sup>H-NMR: 80 MHz (CDCl<sub>3</sub>)

| $\delta$ | Integral | Form | Kopplung (Hz) | Zuordnung   |
|----------|----------|------|---------------|-------------|
| 1,55     | 2        | k    |               | 7s + 7a     |
| 1,60     | 1        | dd   | 6,8/1,3       | endo-5      |
| 2,25     | 1        | dd   | 6,8/3,0       | exo-6       |
| 3,40     | 1        | m    |               | 1- oder 4-H |
| 3,50     | 1        | m    |               | 1- oder 4-H |
| 6,23     | 1        | ddd  | 5,0/2,6/0,5   | 3-H         |
| 6,35     | 1        | ddm  | 5,0/3,0       | 2-H         |



IR: Film, (cm<sup>-1</sup>)

3150, 3085, 3000, 2985, 2890, 1635, 1575, 1570, 1475, 1468, 1462, 1455, 1430, 1425, 1380, 1350, 1340, 1305, 1285, 1272, 1265, 1255, 1240, 1205, 1160 br., 1118, 1105, 1035, 1015, 1000, 980, 958, 950, 925, 915, 890, 870, 855, 788, 762, 723, 630 br.

6.2.8. exo-5,endo-6-Bis(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]hept-2-en 60.

Durchführung: 1 g (2,77 mmol) exo-5,endo-6-Bis(trichlorsilyl)-2-norbornen 59 wurde in 10 ml abs. Ether gelöst und 20 ml 1,6-m Methylmagnesiumbromid-Etherlösung zugetropft. Man ließ 24 Stunden unter Rückfluß rühren.

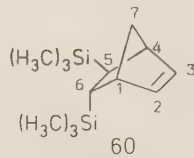
Aufarbeitung: Die Hydrolyse des überschüssigen Grignardreagenzes erfolgte durch Zutropfen von 2-m Salzsäure. Die organische Phase wurde abgetrennt und die saure, wäßrige mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit kleinen Portionen Wasser neutralgewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Die flüchtigen Anteile rotierte man im Wasserstrahlvakuum ab.

Ausbeute: 530 mg, (80%).

AGC (20 m OV 101, 130°C):  $t_R$ : 13,9 Min.; Reinheit 92%.

$^1\text{H-NMR}$ : 60 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )

| $\delta$  | Integral | Form | Kopplung (Hz) | Zuordnung                   |
|-----------|----------|------|---------------|-----------------------------|
| -0,01     | 9        | s    | -             | $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ |
| 0,00      | 9        | s    | -             | $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ |
| 0,38      | 1        | dm   | 6,8           | endo-5                      |
| 0,90-1,20 | 3        | k    |               | 7-H, exo-6                  |
| 2,77      | 1        | m    |               | 1-H oder 4-H                |
| 3,00      | 1        | m    |               | 1-H oder 4-H                |
| 5,88      | 1        | ddm  | 5,0/3,0       | vinyl-H                     |
| 6,07      | 1        | ddm  | 5,0/2,6       | vinyl-H                     |



IR: Film, ( $\text{cm}^{-1}$ )

3120, 3050, 2970, 2890, 2870, 2850, 2830, 1565, 1445, 1405, 1330, 1260, 1250, 1175, 1140, 1050 br., 970, 945, 935, 905, 885, 860, 830, 820, 800, 750, 720, 710, 700, 685, 625, 615.

6.2.9. 6,6-Bis(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]heptan-exo-2-ol  
64 und 5,5-Bis(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]heptan-  
exo-2-ol 63.

1. Hydroborierung:

Durchführung: Die Apparatur zur Hydorborierung bestand aus einem 100 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter mit Druckausgleich, Stickstoffspülung mit Gasüberleitungsrohr zu einem 250 ml Dreihalskolben mit  $\text{CaCl}_2$ -Trockenrohr und 2 Magnetrührern. Die gesamte Apparatur wurde vor Reaktionsbeginn mit Stickstoff gespült. Der 100 ml Kolben diente zur Darstellung von Diboran. Dort wurden 2,95 g (77,9 mmol) Natriumborhydrid in 15 ml abs. Diglyme vorgelegt und unter Rühren und leichtem Stickstoffstrom 6,8 g (47,6 mmol) Bortrifluoriddiethyletherat langsam hinzugetropft. Das generierte Diboran wurde in eine eisgekühlte, gerührte Lösung aus 10,3 g (43,2 mmol) 5,5-Bis(trimethylsilyl)-2-norbornen 62 in 50 ml abs. Tetrahydrofuran geleitet. Nach Verbrauch des  $\text{BF}_3$ -Etherats ließ man noch 2 Stunden rühren.

2. Oxidation des Alkylborans:

Die Oxidation wurde im 250 ml Dreihalskolben mit Entschäumer, Rückflußkühler, Magnetrührer und Tropftrichter mit Druckausgleich durchgeführt. Das in THF gelöste Trialkylboran wurde unter Rühren und Eiskühlung anfangs tropfenweise mit 13 ml 5-m Kaliumhydroxidlösung versetzt. Die Reaktionsmischung schäumte aufgrund der Diboran-Hydrolyse heftig auf. Anschließend tropfte man 5,8 g (63,1 mmol) 37%-ige Wasserstoffperoxidlösung hinzu und ließ 2 Stunden bei Raumtemperatur rühren.

Aufarbeitung: Die Suspension wurde mit 50 ml Ether versetzt. Die abgetrennte wäßrige Phase extrahierte man 4 mal mit je 50 ml Ether. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit Wasser neutral gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Die flüchtigen Anteile rotierte man im Wasserstrahlvakuum ab. Ausbeute an Rohprodukt: 10,87 g (98,1%).

AGC (31 m OV 1, 170°C):

| $t_R$     | Anteile | Substanz                                            |
|-----------|---------|-----------------------------------------------------|
| 20,9 Min. | 37%     | 6,6-Bis(trimethylsilyl)-exo-2-norbornanol <u>64</u> |
| 22,8 Min. | 63%     | 5,5-Bis(trimethylsilyl)-exo-2-norbornanol <u>63</u> |

Die Trennung der isomeren Norbornanole 63 und 64 gelang durch LPLC auf Kieselgel Ether/Hexan 1:1:

| $t_R$     | Substanz  |
|-----------|-----------|
| 8,3 Min.  | <u>64</u> |
| 11,0 Min. | <u>63</u> |

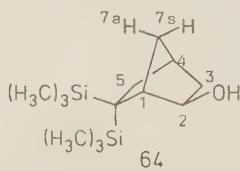
Die farblosen Alkohole 63 und 64 wurden zur Reinigung von Polymerrückständen bei 0,01 Torr und 120°C sublimiert. Bei 64 mußte der Sublimationsfinger mit Eiswasser gekühlt werden.

Die folgenden Angaben beziehen sich auf 6,6-Bis(trimethylsilyl)-exo-2-norbornanol 64: Fp.: 89°C.

Ausbeute: 3,0 g (27% bezügl. des eingesetzten Alkens).

$^1\text{H-NMR}$ : 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )

| $\delta$ | Integral | Form  | Kopplung (Hz) | Zuordnung                          |
|----------|----------|-------|---------------|------------------------------------|
| 0,03     | 9        | s     | -             | -Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| 0,09     | 9        | s     | -             | -Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| 1,23     | 1        | ddt   | 13,5/5,0/2,4  | exo-3                              |
| 1,30     | 1        | dd    | 12,5/2,0      | endo-5                             |
| 1,41     | 1        | ddq   | 10,2/2,8/1,6  | anti-7                             |
| 1,55     | 1        | dq    | 10,2/1,7      | syn-7                              |
| 1,56     | 1        | ddd   | 12,2/4,0/2,4  | exo-5                              |
| 1,64     | 1        | s, br | -             | OH                                 |
| 1,75     | 1        | ddd   | 13,5/6,5/2,8  | endo-3                             |
| 2,20     | 1        | s, br | -             | 1-H                                |
| 2,28     | 1        | ddm   | 5,0/4,0       | 4-H                                |
| 4,12     | 1        | dddm  | 6,5/2,4/1,5   | endo-2                             |



IR: KBr-Preßling, (cm<sup>-1</sup>)

3280 br., 3020, 3010, 2960, 2940, 2920, 2900, 2890, 2855,  
1430 br., 1360, 1335, 1300, 1285, 1275, 1265, 1255, 1250,  
1240, 1215, 1180, 1170, 1150, 1135, 1120, 1062, 1045, 1020,  
1015, 990, 975, 947, 935, 930, 912, 895, 860, 850, 830, 820,  
780, 770, 760, 755, 745, 710, 700, 680, 670, 665, 615.

Elementaranalyse:

Bruttoformel: C<sub>13</sub>H<sub>28</sub>OSi<sub>2</sub>

Molmasse: 256,54 g/mol

berechnet: 60,88% C; 11,00% H

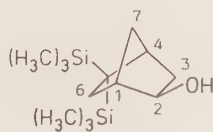
gefunden: 60,96% C; 11,08% H

Die folgenden Angaben beziehen sich auf 5,5-Bis(trimethylsilyl)-exo-2-norbornanol 63: Fp.: 116°C.

Ausbeute: 5,1 g (46% bezügl. des eingesetzten Alkens).

<sup>1</sup>H-NMR: 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)

| δ    | Integral | Form | Kopplung (Hz) | Zuordnung                          |
|------|----------|------|---------------|------------------------------------|
| 0,02 | 9        | s    | -             | -Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| 0,06 | 9        | s    | -             | -Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| 1,26 | 1        | ddd  | 13,8/4,0/3,2  | exo-3                              |
| 1,37 | 1        | dd   | 12,8/0,8      | endo-6                             |
| 1,47 | 3        | k    |               | OH, 7s + 7a                        |
| 1,65 | 1        | dd   | 12,8/4,7      | exo-6                              |
| 2,18 | 1        | dm   | 4,7           | 1-H                                |
| 2,22 | 1        | ddd  | 13,8/6,8/2,6  | endo-3                             |
| 2,35 | 1        | ddm  | 4,0/1,5       | 4-H                                |
| 3,80 | 1        | dd   | 6,8/3,2       | endo-2                             |



63

COSY 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)

| δ    | sichtbare Kopplung mit    | Zuordnung                          |
|------|---------------------------|------------------------------------|
| 0,02 | -                         | -Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| 0,06 | -                         | -Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| 1,26 | 3n, 4-H, 2n               | exo-3                              |
| 1,37 | 6x, 7-H                   | endo-6                             |
| 1,47 | geminal, 4-H, 1-H, 3n, 6n | OH, 7-s+a                          |
| 1,65 | 6n, 1-H                   | exo-6                              |
| 2,18 | 7-H, 6n                   | 1-H                                |
| 2,22 | 3x, 2n, 7-H               | endo-3                             |
| 2,35 | 3x, 7-H                   | 4-H                                |
| 3,80 | 3n, 3x                    | endo-2                             |

IR: KBr-Preßling, (cm<sup>-1</sup>)

3300 br., 3015, 3005, 2980, 2960, 2940, 2900, 2850, 1475, 1455, 1435, 1425, 1405, 1360, 1337, 1325, 1305, 1295, 1285, 1260, 1245, 1240, 1230, 1210, 1160, 1135, 1070, 1035, 1025, 1020, 995, 965, 945, 930, 910, 900, 870, 845, 830 br., 785, 770, 755, 745, 715, 680, 667, 662, 637, 615.

Elementaranalyse:

Bruttoformel: C<sub>13</sub>H<sub>28</sub>OSi<sub>2</sub>

Molmasse: 256,54 g/mol

berechnet: 60,88% C; 11,00% H

gefunden: 59,99% C; 10,70% H

6.2.10. 6,6-Bis(trimethylsilyl)-exo-3-deuterobicyclo[2.2.1]-heptan-exo-2-ol 64-D und 5,5-Bis(trimethylsilyl)-exo-3-deuterobicyclo[2.2.1]heptan-exo-2-ol 63-D.

Ansatz der Deuteroborierung:

310 mg (7,41 mmol) Natriumbordeuterid

1000 mg (7,00 mmol) Bortrifluoriddiethyletherat (4,0 Äquiv.)

1,5 ml abs. Diglyme

1264 mg (5,30 mmol) 5,5-Bis(trimethylsilyl)-2-norbornen 62

6 ml abs. Tetrahydrofuran (THF)

Durchführung: Die Reaktion wurde analog der Vorschrift von 6.2.9. durchgeführt.

Ansatz der Oxidation des Alkylborans:

500 mg Kaliumhydroxid in 2 ml H<sub>2</sub>O (ca. 4,5-m)

1000 mg (10,9 mmol) 37%-ige Wasserstoffperoxidlösung

Die Oxidation und Aufarbeitung wurde analog der Vorschrift von 6.2.9. durchgeführt.

Ausbeute an Rohprodukt: 1315 mg (96,3%).

AGC (31 m OV 1, 170°C):

| t <sub>R</sub> | Anteile | Substanz                                                         |
|----------------|---------|------------------------------------------------------------------|
| 20,9 Min.      | 36%     | 6,6-Bis-Me <sub>3</sub> Si-exo-3-D-exo-2-norbornanol <u>64-D</u> |
| 22,8 Min.      | 64%     | 5,5-Bis-Me <sub>3</sub> Si-exo-3-D-exo-2-norbornanol <u>63-D</u> |

Die Isolierung der Norbornanole 63-D und 64-D erfolgte analog der Vorschrift von 6.2.9..

Die folgenden Angaben beziehen sich auf 64-D:

Ausbeute: 334 mg (24,5% bezügl. des eingesetzten Alkens).

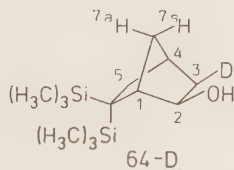
<sup>1</sup>H-NMR: 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)

| δ    | Integral | Form  | Kopplung (Hz) | Zuordnung                          |
|------|----------|-------|---------------|------------------------------------|
| 0,03 | 9        | s     | -             | -Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| 0,09 | 9        | s     | -             | -Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| 1,30 | 1        | dd    | 12,2/1,6      | endo-5                             |
| 1,41 | 1        | ddq   | 10,2/2,8/1,6  | anti-7                             |
| 1,50 | 1        | s, br | -             | OH                                 |
| 1,55 | 1        | dq    | 10,2/1,7      | syn-7                              |
| 1,56 | 1        | dd    | 12,2/4,0      | exo-5                              |
| 1,72 | 1        | dm    | 6,5           | endo-3                             |
| 2,20 | 1        | s, br |               | 1-H                                |
| 2,28 | 1        | m     |               | 4-H                                |
| 4,12 | 1        | ddd   | 6,5/1,8/0,9   | endo-2                             |

Deuterierungsgrad laut <sup>1</sup>H-NMR Integration: 93%.

<sup>2</sup>H-NMR: 61,4 MHz (CDCl<sub>3</sub>)

| δ    | Integral | Form  | Zuordnung |
|------|----------|-------|-----------|
| 1,20 | 1        | s, br | exo-3-D   |



IR: KBr-Preßling, ( $\text{cm}^{-1}$ )

3300 br., 3015, 3010, 2960, 2945, 2930, 2910, 2860, 2185,  
1470, 1455, 1420 br., 1355, 1335, 1310, 1305, 1295, 1290,  
1265, 1255, 1250, 1240, 1225, 1203, 1175, 1170, 1165, 1137,  
1120, 1070, 1065, 1045, 1040, 1010, 1000, 990, 975, 948,  
937, 930, 922, 900, 885, 860, 835 br., 785, 763, 752, 740,  
715, 685, 670, 665, 615.

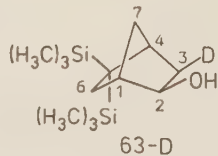
Die folgenden Angaben beziehen sich auf 63-D:

Ausbeute: 605 mg (44,3% bezügl. des eingesetzten Alkens).

 $^1\text{H-NMR}$ : 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )

| $\delta$ | Integral | Form       | Kopplung (Hz) | Zuordnung                          |
|----------|----------|------------|---------------|------------------------------------|
| 0,02     | 9        | s          | -             | -Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| 0,06     | 9        | s          | -             | -Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| 1,35     | 1        | dd         | 12,8/0,8      | endo-6                             |
| 1,47     | 2        | k          |               | 7-s + 7-a                          |
| 1,55     | 1        | s, br      | -             | OH                                 |
| 1,65     | 1        | dd         | 12,8/4,7      | exo-6                              |
| 2,19     | 2        | k          |               | 1-H, endo-3                        |
| 2,35     | 1        | m (schmal) |               | 4-H                                |
| 3,80     | 1        | d          | 6,8           | endo-2                             |

Deuterierungsgrad laut

<sup>1</sup>H-NMR Integration: 85%

IR: KBr-Preßling, ( $\text{cm}^{-1}$ )

3300 br., 3010, 2980, 2960, 2940, 2900, 2850, 2160, 1470,  
1455, 1445, 1408, 1360, 1337, 1325, 1305, 1295 1285, 1260,  
1245, 1240, 1225, 1205, 1160, 1138, 1090, 1075, 1040, 1025,  
1020, 995, 968, 942, 935, 916, 905, 880, 860, 845, 835 br.,  
795, 780, 775, 765, 755, 745, 740, 725, 680, 665, 655, 633,  
615.

6.2.11. 6,6-Bis(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]heptan-exo-2-yl-4-nitrobenzoat 36.

Durchführung: 520 mg (2,80 mmol) 4-Nitrobenzoylchlorid wurden bei 0°C in 5 ml abs. Pyridin gelöst und ca. 10 Min. ge-

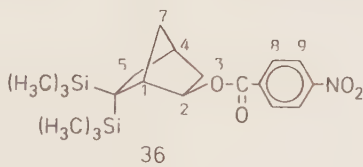
rührt, bis sich eine weißliche Suspension gebildet hatte. 697 mg (2,72 mmol) 6,6-Bis(trimethylsilyl)-exo-2-norbornanol 64 wurden hinzugefügt und unter Feuchtigkeitsausschluß 10 Min. bei 0°C, 10 Min. bei Raumtemperatur, 25 Min. bei 40-45°C und dann über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Aufarbeitung: Man säuerte mit 25 ml eiskalter 4-m Schwefelsäure an und extrahierte mehrmals mit je 30 ml Ether. Die vereinigten Extrakte wurden neutralgewaschen und mit 1-m Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung 24 Stunden kräftig gerührt. Die Etherphase trocknete man über MgSO<sub>4</sub> und engte bis auf ca. 3 ml ein. Die gelbliche Rohlösung wurde auf eine 5 cm Kieselgelsäule Si 20-45 µm aufgetragen und mit 200 ml Pentan/Ether 8:2 eluiert. Das Eluat wurde bis zur Trockne eingeeengt, der Rückstand aus Hexan umkristallisiert und im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Ester 36 fiel als cremefarbener Feststoff an. Fp.: 112,5-113,5°C.

Ausbeute: 750,2 mg (68%).

<sup>1</sup>H-NMR: 80 MHz (CDCl<sub>3</sub>)

| δ         | Integral | Form  | Kopplung (Hz) | Zuordnung                          |
|-----------|----------|-------|---------------|------------------------------------|
| 0,09      | 9        | s     | -             | -Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| 0,22      | 9        | s     | -             | -Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| 1,35-1,75 | 5        | k     |               | 3x,5,7-H                           |
| 1,94      | 1        | dd    | 13,8/6,6      | endo-3                             |
| 2,42      | 1        | m     |               | 4-H                                |
| 2,50      | 1        | s, br |               | 1-H                                |
| 5,33      | 1        | dm    | 6,3           | endo-2                             |
| 8,20      | 2        | AA'   | 9,0           | 8-H                                |
| 8,22      | 2        | BB'   | 9,0           | 9-H                                |



IR: KBr-Preßling, ( $\text{cm}^{-1}$ )

3120, 3090, 3070, 3045, 3030, 2985, 2965, 2930, 2915, 2880, 1715 br., 1610, 1530 br., 1485, 1480, 1450, 1415, 1405, 1385, 1370, 1330, 1320, 1313, 1295 br., 1275, 1270, 1265, 1255, 1225, 1195, 1175, 1150, 1125, 1115, 1060, 1022, 985, 950, 942, 925, 917, 885, 875, 865, 840 br., 795, 785, 775, 765, 728, 715, 693, 680, 630, 620.

Elementaranalyse:

Bruttoformel:  $\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{NO}_4\text{Si}_2$  Molmasse: 405,65 g/mol

berechnet: 59,23% C; 7,70% H; 3,45% N

gefunden: 59,35% C; 7,89% H; 3,55% N

6.2.12. 6,6-Bis(trimethylsilyl)-exo-3-deutero-bicyclo-  
[2.2.1]heptan-exo-2-yl-4-nitrobenzoat 36-D.

Ansatz:

150 mg (583  $\mu\text{mol}$ ) 6,6-Bis(trimethylsilyl)-exo-3-deutero-  
exo-2-norbornanol 64-D

112 mg (603  $\mu\text{mol}$ ) 4-Nitrobenzoylchlorid

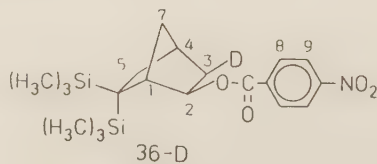
4 ml abs. Pyridin

Die Durchführung und Aufarbeitung erfolgten analog der Vor-  
schrift von 6.2.11..

Ausbeute: 163,6 mg (69%).

$^1\text{H-NMR}$ : 80 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )

| $\delta$  | Integral | Form  | Kopplung (Hz) | Zuordnung                          |
|-----------|----------|-------|---------------|------------------------------------|
| 0,08      | 9        | s     | -             | -Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| 0,20      | 9        | s     | -             | -Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| 1,45-1,65 | 4        | k     |               | 5,7-H                              |
| 1,90      | 1        | dd    | 6,6           | endo-3                             |
| 2,40      | 1        | m     |               | 4-H                                |
| 2,50      | 1        | s, br |               | 1-H                                |
| 5,31      | 1        | d, br | 6,3           | endo-2                             |
| 8,19      | 2        | AA'   | 9,0           | 8-H                                |
| 8,22      | 2        | BB'   | 9,0           | 9-H                                |



IR: KBr-Preßling, ( $\text{cm}^{-1}$ )

3110, 3075, 3050, 3030, 3010, 2970, 2955, 2945, 2910, 2900, 2860, 2190, 1708 br., 1605, 1525 br., 1475, 1455, 1410, 1405, 1395, 1375, 1370, 1350, 1345, 1340, 1315, 1305, 1285, 1280, 1265, 1260, 1250, 1240, 1235, 1225, 1210, 1180, 1175, 1165, 1140, 1120, 1115, 1100, 1095, 1080, 1065, 1035, 1010, 970, 945, 925, 920, 900, 875, 855, 835 br., 783, 760, 750, 745, 715, 705, 680, 670, 665, 660, 645.

6.2.13. 6,6-Bis(trimethylsilyl)-exo-2-chlorbicyclo[2.2.1]-heptan 65.

Durchführung: Im 25 ml Dreihalskolben mit Stickstoffspülung, Einspritzseptum und KOH-Trockenrohr wurden 203 mg (792  $\mu\text{mol}$ ) 6,6-Bis(trimethylsilyl)-exo-2-norbornanol 64 in 2 ml abs. THF gelöst. Man fügte 1 Körnchen 1,10-Phenanthrolin zu und spritzte ca. 535  $\mu\text{l}$  (792  $\mu\text{mol}$ ) 1,48-m n-BuLi in Hexan bei 0°C hinzu, bis eine schwache Orangefärbung eintrat. Zum generierten Alkoholat spritzte man bei -35°C 90,7 mg (792  $\mu\text{mol}$ ) Methansulfonylchlorid, erwärmte auf 0°C und ließ über Nacht bei Raumtemperatur rühren.

Aufarbeitung: Man versetzte mit Ether, behandelte 1 Min. im Ultraschallbad und filtrierte den Niederschlag ab. Das Lösungsmittel wurde abrotiert und der Rückstand durch HPLC auf Kieselgel mit Hexan/Ether 3:1 gereinigt:  $t_R$ : 9,2 Min. (Substanz im Lösungsmittelpeak).

Ausbeute: 54 mg (25%); farblose Flüssigkeit.

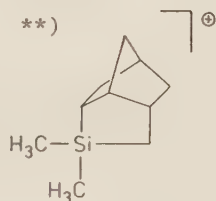
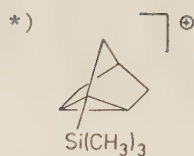
AGC (8 m CW 20m, 120°C): 2,53 Min..

IR: Film, ( $\text{cm}^{-1}$ )

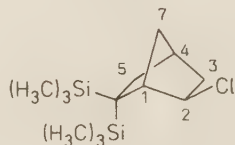
3040, 2990, 2970, 2950, 2930, 2915, 2880, 2820, 1483, 1470, 1460, 1452, 1445, 1430, 1420, 1317, 1300, 1275, 1270, 1260, 1248, 1240, 1224, 1183, 1177, 1164, 1143, 1130, 1075, 1060, 1044, 1025, 977, 967, 960, 945, 938, 908, 900, 890-810 br., 780, 773, 765, 725, 695, 678, 673, 620.

MS: m/e Intensität Fragment

|     |       |                  |
|-----|-------|------------------|
| 276 | 0,11  | $M^{+}+2$        |
| 274 | 0,36  | $M^{+}$          |
| 261 | 0,58  | $M^{+}+2-CH_3$   |
| 259 | 1,44  | $M^{+}-CH_3$     |
| 239 | 0,70  | $M^{+}-Cl$       |
| 238 | 2,70  | $M^{+}-HCl$      |
| 223 | 4,7   | $M^{+}-CH_2Cl$   |
| 166 | 5,4   | *)               |
| 151 | 32,0  | **)              |
| 95  | 5,4   | $ClSiMe_2^{+}+2$ |
| 93  | 14,0  | $ClSiMe_2^{+}$   |
| 73  | 100,0 | $(CH_3)_3Si^{+}$ |
| 59  | 16,2  | $Me_2HSi^{+}$    |
| 45  | 21,5  | $MeH_2Si^{+}$    |
| 43  | 10,0  | $C_3H_7^{+}$     |

 $^1H$ -NMR: 80 MHz ( $CDCl_3$ )

| $\delta$ | Integral | Form  | Kopplung (Hz) | Zuordnung     |
|----------|----------|-------|---------------|---------------|
| 0,08     | 9        | s     | -             | $-Si(CH_3)_3$ |
| 0,14     | 9        | s     | -             | $-Si(CH_3)_3$ |
| 1,2-2,0  | 6        | k     |               | 3,5,7-H       |
| 2,37     | 1        | m     |               | 4-H           |
| 2,47     | 1        | s, br |               | 1-H           |
| 4,33     | 1        | dtd   | 6,6/2,4/0,6   | endo-2        |



65

Die exo-Konfiguration des Chlorsubstituenten wurde über die Größe der vicinalen Kopplungskonstanten des endo-2-H bestimmt. Exo-exo-Kopplungen liegen bei vergleichbaren Verbindungen (Alkohole, Carbonsäureester, Sulfonsäureester) zwischen 10-11 Hz, endo-endo-Kopplungen zwischen 6,5-7 Hz. Das 2,6-Substitutionsmuster wird durch das breite Singulett des 1-H bestätigt.

6.2.14. 5,5-Bis(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]heptan-exo-2-yl-4-brombenzolsulfonat 38.

Ansatz:

1,00 g (3,90 mmol) 5,5-Bis(trimethylsilyl)-exo-2-norbornanol  
63

1,59 g (6,24 mmol) 4-Brombenzolsulfonylchlorid

10 ml abs. Pyridin

487 mg (3,63 mmol) 4-Dimethylaminopyridin

Durchführung: analog der Vorschrift von 6.2.23.. Abweichungen von der Vorschrift: Man läßt 2,5 Std. bei 0°C und über Nacht bei Raumtemperatur rühren.

Aufarbeitung: Der Kolbeninhalt wurde mit eiskalter 2-m Salzsäure angesäuert und mit Ether extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit Wasser neutralgewaschen, über  $MgSO_4$  getrocknet und bis auf ca. 3 ml eingengt. Die gelbliche Rohlösung trug man auf eine 5 cm Kieselgelsäule Si 20-45  $\mu m$  auf und eluierte mit 200 ml Pentan/Ether 9:1. Das Eluat wurde bis zur Trockne eingengt, der Rückstand aus Hexan umkristallisiert und im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Ester 38 wurde in Form farbloser Kristalle isoliert. Fp.: 85-86°C (schnelles Schmelzen, ab 81°C leichte Zersetzungerscheinungen).

Ausbeute: 1,30 g (70%).

IR: KBr-Preßling, ( $cm^{-1}$ )

3090, 3080, 3060, 3020, 3000, 2980, 2965, 2930, 2910, 2880, 2860, 1575, 1570, 1565, 1555, 1475, 1470, 1460, 1445, 1390, 1375, 1360, 1345, 1305, 1285, 1278, 1267, 1264, 1255, 1252, 1242, 1227, 1213, 1200, 1188, 1175, 1160, 1145, 1090, 1068, 1050, 1035, 1030, 1010, 1000, 970, 957, 935, 915, 905, 877, 865, 835 br., 805, 790, 775, 753, 738, 703, 685, 670, 640, 620.

Elementaranalyse:

Bruttoformel:  $C_{19}H_{31}BrO_3SSi_2$

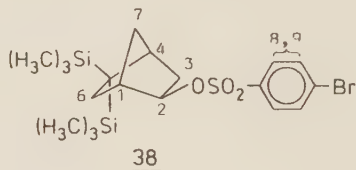
Molmasse: 475,59 g/mol

berechnet: 47,98% C; 6,57% H

gefunden: 47,90% C; 6,68% H

<sup>1</sup>H-NMR: 80 MHz (CDCl<sub>3</sub>)

| δ         | Integral | Form   | Kopplung (Hz) | Zuordnung                          |
|-----------|----------|--------|---------------|------------------------------------|
| 0,04      | 9        | s      | -             | -Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| 0,07      | 9        | s      | -             | -Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| 1,32      | 1        | d, br  | 13,5          | endo-6                             |
| 1,48      | 2        | k      |               | syn-, anti-7                       |
| 1,53-1,80 | 2        | k      |               | exo-6, exo-3                       |
| 2,13      | 1        | ddm    | 14,5/6,8      | endo-3                             |
| 2,35      | 2        | k      |               | 1,4-H                              |
| 4,47      | 1        | dd     | 7,0/3,5       | endo-2                             |
| 7,70      | 4        | AA'BB' | 8,8           | 8,9-H                              |



6.2.15. 5,5-Bis(trimethylsilyl)-exo-3-deuterobicyclo-  
[2.2.1]heptan-exo-2-yl-4-brombenzolsulfonat 38-D.

Ansatz:

650 mg (2,52 mmol) 5,5-Bis(trimethylsilyl)-exo-3-deutero-  
 exo-2-norbornanol 63-D

839 mg (3,28 mmol) 4-Brombenzolsulfonylchlorid

10 ml abs. Pyridin

315 mg (2,34 mmol) 4-Dimethylaminopyridin

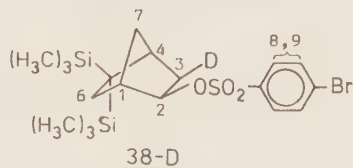
Durchführung: analog der Vorschrift von 6.2.23.. Abweichun-  
 gen von der Vorschrift: Man läßt 2,5 Std. bei 0°C und über  
 Nacht bei Raumtemperatur rühren.

Aufarbeitung analog der Vorschrift von 6.2.14..

Ausbeute: 840 mg (70%).

<sup>1</sup>H-NMR: 80 MHz (CDCl<sub>3</sub>)

| δ    | Integral | Form   | Kopplung (Hz) | Zuordnung                          |
|------|----------|--------|---------------|------------------------------------|
| 0,04 | 9        | s      | -             | -Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| 0,07 | 9        | s      | -             | -Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| 1,35 | 1        | d, br  | 13,5          | endo-6                             |
| 1,50 | 2        | k      |               | syn-, anti-7                       |
| 1,67 | 1        | dd     | 13,5/4,8      | exo-6                              |
| 2,18 | 1        | dm     | 6,8           | endo-3                             |
| 2,38 | 2        | k      |               | 1,4-H                              |
| 4,50 | 1        | d, br  | 6,8           | endo-2                             |
| 7,70 | 4        | AA'BB' | 8,8           | 8,9-H                              |

IR: KBr-Preßling, (cm<sup>-1</sup>)

3120, 3105, 3095, 3050, 3000, 2980, 2960, 2935, 2910, 2880, 2860, 1585, 1580, 1570, 1485, 1480, 1475, 1465, 1415, 1395, 1380, 1370, 1350, 1310, 1285, 1270, 1267, 1258, 1235, 1220, 1195, 1180, 1175, 1153, 1130, 1120, 1100, 1075, 1065, 1045, 1040, 1030, 1017, 1000, 975, 960, 950, 935, 925, 915, 900, 880, 867, 840, 825, 805, 780, 760, 755, 740, 735, 720, 710, 690, 675, 640, 630, 615.

#### 6.2.16. 6,6-Bis(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]heptan-2-on 67.

Durchführung: Die Apparatur zur Oxidation bestand aus einem 50 ml Dreihalskolben mit Innenthermometer, Tropftrichter mit Druckausgleich, Magnetrührer und Eisbadkühlung. Zu 3 ml abs. Pyridin gab man unter kräftigem Rühren bei 15-20°C portionsweise 292,5 mg (2,93 mmol) festes Chromtrioxid. Dabei war die Temperatur sorgfältig zu kontrollieren. (Vertauscht man die Reihenfolge und gibt Pyridin zu vorgelegtem Chromtrioxid, so besteht Entzündungsgefahr. Das gleiche gilt für zu hohe Reaktionstemperaturen.) Der gebildete CrO<sub>3</sub>-Pyridin-Komplex war eine gallertartige gelbe Substanz. Zu ihr tropfte man eine Lösung aus 250 mg (0,975 mmol) 6,6-Bis(trimethylsilyl)-exo-2-norbornanol 64 in 1,8 ml abs. Pyridin, verschloß den Kolben und ließ über Nacht bei Raumtemperatur

rühren.

Aufarbeitung: Die dunkelbraune Reaktionsmischung wurde mit 5 ml Wasser versetzt und mit Pentan extrahiert. Das Extrakt wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotavapor bei  $60^\circ\text{C}$  im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Man nahm erneut in 10 ml Pentan auf und wusch mit 2-m Salzsäure frei von Pyridinresten und anschließend mit Wasser neutral. Es wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und Pentan am Rotavapor bei  $60^\circ\text{C}$  im Wasserstrahlvakuum entfernt. Das im Ölpumpenvakuum 2 mal kurzwegdestillierte Keton 67 fiel als farbloser, kristalliner, hygroskopischer Feststoff an.

AGC (19 m OV 17,  $150^\circ\text{C}$ ):

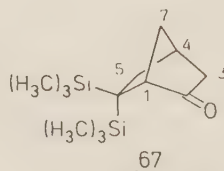
| $t_R$      | Reinheit | Substanz                                        |
|------------|----------|-------------------------------------------------|
| 12,7 Min.  | 97%      | 6,6-Bis(trimethylsilyl)-2-norbornanon <u>67</u> |
| (13,3 Min. |          | <u>64</u> als Vergleich)                        |

Ausbeute: 240 mg (97%)

Schmelzbereich:  $75-78^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ : 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )

| $\delta$ | Integral | Form  | Kopplung (Hz) | Zuordnung                   |
|----------|----------|-------|---------------|-----------------------------|
| 0,05     | 9        | s     | -             | $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ |
| 0,10     | 9        | s     | -             | $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ |
| 1,46     | 1        | dq    | 10,7/1,5      | 7-H                         |
| 1,66     | 1        | dd    | 12,7/1,7      | endo-5                      |
| 1,78     | 1        | dm    | 10,7          | 7-H                         |
| 1,92     | 3        | k     |               | 3x, 3n, 5x                  |
| 2,53     | 1        | s, br |               | 1-H                         |
| 2,61     | 1        | m, br |               | 4-H                         |



IR: KBr-Preßling, ( $\text{cm}^{-1}$ )

3480, 3040, 3000, 2980, 2960, 2930-2880 br., 2820, 1740 br.,  
1480, 1465, 1430, 1415, 1323, 1305, 1285, 1260 br., 1225,  
1195, 1170, 1145, 1130, 1100 br., 1045, 1025, 970, 965, 928,  
915, 900, 890-790 br., 785, 770, 760, 730, 710, 695, 680,  
643, 620.

Elementaranalyse:

Bruttoformel:  $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{OSi}_2$

Molmasse: 254,52 g/mol

berechnet: 61,39% C; 10,30% H

gefunden: 61,42% C; 10,28% H

# 6.2.17. 5,5-Bis(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]heptan-2-on 66.

## Ansatz:

256 mg (0,998 mmol) 5,5-Bis(trimethylsilyl)-exo-2-norbor-  
nanol 63 in 1,8 ml abs. Pyridin

320 mg (3,20 mmol) Chromtrioxid

3 ml abs. Pyridin

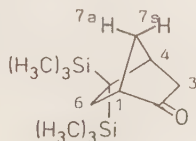
Die Durchführung und Aufarbeitung erfolgten analog der Vor-  
schrift von 6.2.16..

Ausbeute: 244 mg (96%).

Fp.: 92°C; kristalliner, hygroskopischer Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ : 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )

| $\delta$ | Integral | Form | Kopplung (Hz)    | Zuordnung                   |
|----------|----------|------|------------------|-----------------------------|
| 0,07     | 9        | s    | -                | $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ |
| 0,08     | 9        | s    | -                | $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ |
| 1,58     | 1        | dq   | 10,5/1,5         | syn-7                       |
| 1,78     | 1        | ddd  | 13,0/1,8/0,8     | endo-6                      |
| 1,84     | 1        | dddt | 10,5/5,1/2,0/1,0 | anti-7                      |
| 1,91     | 1        | ddd  | 13,0/4,5/0,8     | exo-6                       |
| 2,05     | 1        | dddd | 18,0/4,5/2,3/1,0 | exo-3                       |
| 2,32     | 1        | dd   | 18,0/5,1         | endo-3                      |
| 2,67     | 1        | dm   | 4,5              | 1-H                         |
| 2,71     | 1        | ddm  | 4,5/2,0          | 4-H                         |



IR: KBr-Preßling, ( $\text{cm}^{-1}$ )

3020, 3000, 2980, 2950, 2900, 2820, 1740 br., 1475, 1427, 1420, 1312, 1300, 1270, 1255, 1235, 1215, 1185, 1140, 1095, 1030, 1020, 1005, 975, 955, 932, 915, 905, 893, 880-800 br., 795, 770, 755, 690, 677, 672.

Elementaranalyse:

Bruttoformel:  $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{OSi}_2$

Molmasse: 254,52 g/mol

berechnet: 61,39% C; 10,30% H

gefunden: 61,28% C; 10,26% H

6.2.18. 5,5-Bis(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]heptan-2-on-tosylhydrazon 68.

Durchführung: Zu einer klaren Lösung aus 161 mg (0,86 mmol) p-Toluolsulfonylhydrazin in 2 ml abs. Methanol gab man 200 mg (0,79 mmol) 5,5-Bis(trimethylsilyl)-2-norbornanon 66, 1 Tropfen 3%-ige methanolische HCl und erhitze eine halbe Stunde unter Rückfluß. Das Tosylhydrazon 68 fiel im Eisschrank aus.

Aufarbeitung: Es wurde abgenutscht, mit wenig Methanol gewaschen, aus Ethanol/Methanol 3:1 umkristallisiert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Fp.: 220°C (Zersetzung).

Ausbeute: 95 mg (28,6%).

$^1\text{H-NMR}$ : 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )

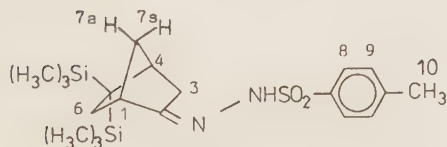
86 lag in einem E/Z-Verhältnis von 3:1 vor. Die Zuordnung erfolgte dabei anhand folgender Überlegung: Das E-Isomere kann Konformationen einnehmen, bei denen das 1-H in die Benzolringebene ausgerichtet ist. Durch dessen magnetischen Ringstrom wird das 1-H relativ zum Z-Isomeren, bei dem solche Konformationen geometrisch unmöglich sind, abgeschirmt und zu hohem Feld verschoben ( $\Delta\delta = 0,21$  ppm). Der Anisotropieeffekt wirkt sich beim Z-Isomeren, wenn auch wesentlich schwächer, in analoger Weise auf das 4-H aus ( $\Delta\delta = 0,06$ ).

68-Z:

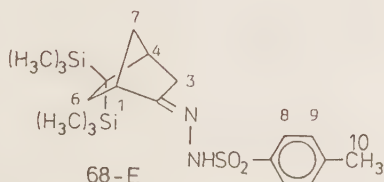
| $\delta$ | Integral | Form   | Kopplung (Hz) | Zuordnung                              |
|----------|----------|--------|---------------|----------------------------------------|
| -0,18    | 9        | s      | -             | endo-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| 0,00     | 9        | s      | -             | exo-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  |
| 1,35     | 1        | dq     | 10,0/1,5      | syn-7                                  |
| 1,47     | 1        | d, br  | 12,5          | endo-6                                 |
| 1,65     | 1        | dm     | 10,0          | anti-7                                 |
| 1,75     | 1        | dd     | 12,5/3,5      | exo-6                                  |
| 1,98     | 1        | dd     | 17,2/4,2      | exo-3                                  |
| 2,33     | 1        | dd, br | 17,2/4,2      | endo-3                                 |
| 2,37     | 3        | s      | -             | 10-H                                   |
| 2,48     | 1        | m      |               | 4-H                                    |
| 3,13     | 1        | m      |               | 1-H                                    |
| 7,27     | 2        | dm     | 8,4           | 8-H                                    |
| 7,40     | 1        | s, br  | -             | NH                                     |
| 7,81     | 2        | dm     | 8,4           | 9-H                                    |

68-E:

| $\delta$ | Integral | Form   | Kopplung (Hz) | Zuordnung                              |
|----------|----------|--------|---------------|----------------------------------------|
| -0,13    | 9        | s      | -             | endo-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| 0,00     | 9        | s      | -             | exo-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  |
| 1,30     | 1        | dq     | 10,0/1,5      | syn-7                                  |
| 1,60     | 1        | ddm    | 12,5/1,0      | endo-6                                 |
| 1,65     | 1        | dm     | 10,0          | anti-7                                 |
| 1,78     | 1        | dd     | 12,5/3,5      | exo-6                                  |
| 1,98     | 1        | dd     | 17,2/4,2      | exo-3                                  |
| 2,27     | 1        | dd, br | 17,2/4,2      | endo-3                                 |
| 2,38     | 3        | s      | -             | 10-H                                   |
| 2,54     | 1        | m      |               | 4-H                                    |
| 2,92     | 1        | m      |               | 1-H                                    |
| 7,27     | 2        | dm     | 8,4           | 8-H                                    |
| 7,40     | 1        | s, br  | -             | NH                                     |
| 7,81     | 2        | dm     | 8,4           | 9-H                                    |



68-Z



68-E

IR: KBr-Preßling, (cm<sup>-1</sup>)

3225, 3080, 3065, 3035, 3000, 2990, 2980, 2965, 2935, 2920, 2880, 2825, 1685-1615 br., 1603, 1585, 1497, 1485, 1475-1445 br., 1440, 1415 br., 1345 br., 1303, 1260 br., 1227, 1220, 1190, 1185, 1180, 1170, 1165, 1140, 1130, 1097 br., 1030 br., 980, 965, 944, 925, 915, 910, 895, 880-825 br., 820, 805, 795, 790, 760, 735, 718, 711, 680 br., 655.

Elementaranalyse:

Bruttoformel: C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SSi<sub>2</sub> Molmasse: 422,74 g/mol

berechnet: 56,83% C; 8,11% H; 6,63% N

gefunden: 56,73% C; 8,16% H; 6,70% N

6.2.19. 6,6-Bis(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]heptan-endo-2-ol 70.

Ansatz:

1500 mg (5,894 mmol) 6,6-Bis(trimethylsilyl)-2-norbornanon  
67 in 3 ml abs. Ether

224 mg (5,895 mmol) LiAlH<sub>4</sub>

12 ml abs. Ether

Durchführung: Die Reduktion wurde analog der Vorschrift von 6.2.21. durchgeführt. Nach der Aufarbeitung erhielt man 1470 mg (98%) Rohprodukt.

AGC (18 m OV 1, 170°C):

| t <sub>R</sub>  | Anteile                                                                                      | Substanz |
|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| 6,1 Min. 14,0%  | 5,5-Dimethyl-6-(trimethylsilyl)-4-oxa-5-silatricyclo[4.2.1.0 <sup>3,7</sup> ]nonan <u>71</u> |          |
| 12,7 Min. 1,5%  | 6,6-Bis(trimethylsilyl)-exo-2-norbornanol <u>64</u>                                          |          |
| 14,1 Min. 84,5% | 6,6-Bis(trimethylsilyl)-endo-2-norbornanol <u>70</u>                                         |          |

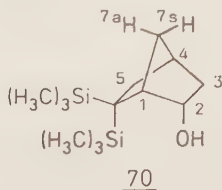
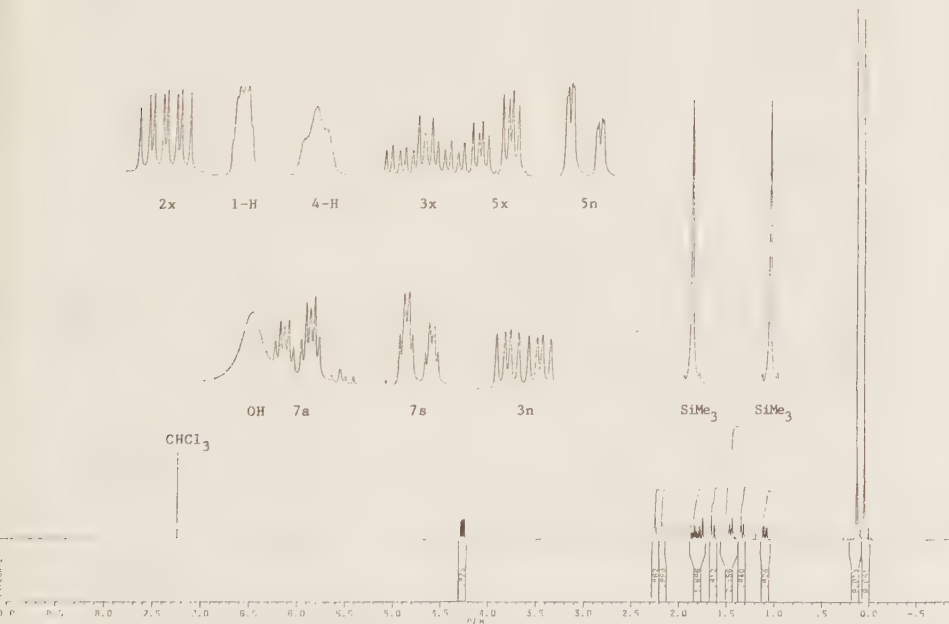
Die Trennung des Gemischs gelang durch LPLC auf Kieselgel mit Hexan/Ether 7:3. 71 konnte in der Lösungsmittelfraktion aufgefangen werden.

| t <sub>R</sub> | Substanz  |
|----------------|-----------|
| Lm-Peak        | <u>71</u> |
| 15,0 Min.      | <u>70</u> |
| 23,0 Min.      | <u>64</u> |

Der Alkohol 70 wurde zur Reinigung von Polymerrückständen bei 0,01 Torr und 120°C sublimiert, wobei der Sublimationsfinger mit Eiswasser gekühlt werden mußte. Fp.: 108,5°C.

Ausbeute: 1130 mg (75%).

Abb. 6.2.19.:  $^1\text{H-NMR}$ , 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )



<sup>1</sup>H-NMR, 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>) (70)

| δ    | Integral | Form  | Kopplung (Hz)     | Zuordnung                              |
|------|----------|-------|-------------------|----------------------------------------|
| 0,05 | 9        | s     | -                 | exo-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  |
| 0,13 | 9        | s     | -                 | endo-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| 1,10 | 1        | ddd   | 12,9/5,5/3,3      | endo-3                                 |
| 1,34 | 1        | dq    | 10,3/1,7          | syn-7                                  |
| 1,46 | 1        | ddt   | 10,3/3,4/1,8      | anti-7                                 |
| 1,50 | 1        | s, br | -                 | OH                                     |
| 1,65 | 1        | ddd   | 12,2/2,0/0,8      | endo-5                                 |
| 1,77 | 1        | ddd   | 12,2/4,0/2,5      | exo-5                                  |
| 1,84 | 1        | dddd  | 12,9/10,5/5,5/2,5 | exo-3                                  |
| 2,18 | 1        | ddm   | 5,5/4,0           | 4-H                                    |
| 2,25 | 1        | ddm   | 3,7/1,2           | 1-H                                    |
| 4,27 | 1        | ddd   | 10,5/5,5/3,7      | exo-2                                  |

IR: KBr-Preßling, (cm<sup>-1</sup>)

3400 br., 3050, 3000, 2970, 2950, 2940, 2920, 2890, 1490,  
 1485, 1460, 1425, 1415, 1368, 1318, 1310, 1295, 1278, 1270,  
 1265, 1260, 1252, 1190, 1160, 1152, 1140, 1100, 1073, 1043,  
 1005, 985, 963, 950, 940, 925, 918, 875, 820 br., 770, 765,  
 755, 715, 695, 680, 645, 620.

Elementaranalyse:

Bruttoformel: C<sub>13</sub>H<sub>28</sub>OSi<sub>2</sub>

Molmasse: 256,54 g/mol

berechnet: 60,88% C; 11,00% H

gefunden: 61,42% C; 10,98% H

#### 6.2.20. 5,5-Dimethyl-6-(trimethylsilyl)-4-oxa-5-silatri- cyclo[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]nonan 71.

6,6-Bis(trimethylsilyl)-endo-2-norbornanol 70 konnte unter bestimmten Reaktionsbedingungen durch basenkatalysierten Ringschluß unter Abspaltung von Methan zum Tricyclus 71 umgesetzt werden. Offensichtlich liegen bei 70 im Vergleich zum monosilylierten Alkohol 47 endo-6-Silicium und endo-2-Sauerstoff näher beisammen, wodurch die intramolekulare Bindungsbildung ermöglicht wird. Diese geometrische Anordnung muß so günstig sein, daß eine üblicherweise kinetisch stabile Silicium-Alkylbindung zu gunsten der thermodynamisch stabileren Silicium-Sauerstoff Bindung gelöst wird.

### Umsetzung A:

Die Reduktion des 6,6-Bis(trimethylsilyl)-2-norbornanons 67 mit Lithiumaluminiumhydrid in Ether (6.2.19.) führte bei zunehmender Reaktionsdauer zu einem steigenden Anteil an 71. So fand man nach 15 Minuten 15%, nach 16 Stunden 25% Ringschlußprodukt. Gleichzeitig sank der Anteil an Alkohol 70.

### Umsetzung B:

Durchführung: 49 mg (1,29 mmol) Natriumborhydrid wurden in 2 ml abs. Methanol gelöst und unter Rühren 200 mg (0,786 mmol) 67 zugegeben. Wärme- und Gasentwicklung setzten ein. Man rührte ca. 3 Stunden bei Raumtemperatur.

Aufarbeitung: Durch Zutropfen von 10 ml 2-m HCl wurde überschüssiges  $\text{NaBH}_4$  zerstört. Es wurde mit Ether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit kleinen Portionen Wasser neutralgewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und am Rotationsverdampfer bis auf 5 ml eingengt.

AGC (31 m OV 1, 170°C):

| $t_R$     | Anteile | Substanz  |
|-----------|---------|-----------|
| 10,9 Min. | 6,9%    | <u>71</u> |
| 19,8 Min. | 0,6%    | <u>67</u> |
| 22,7 Min. | 4,8%    | <u>64</u> |
| 24,7 Min. | 87,7%   | <u>70</u> |

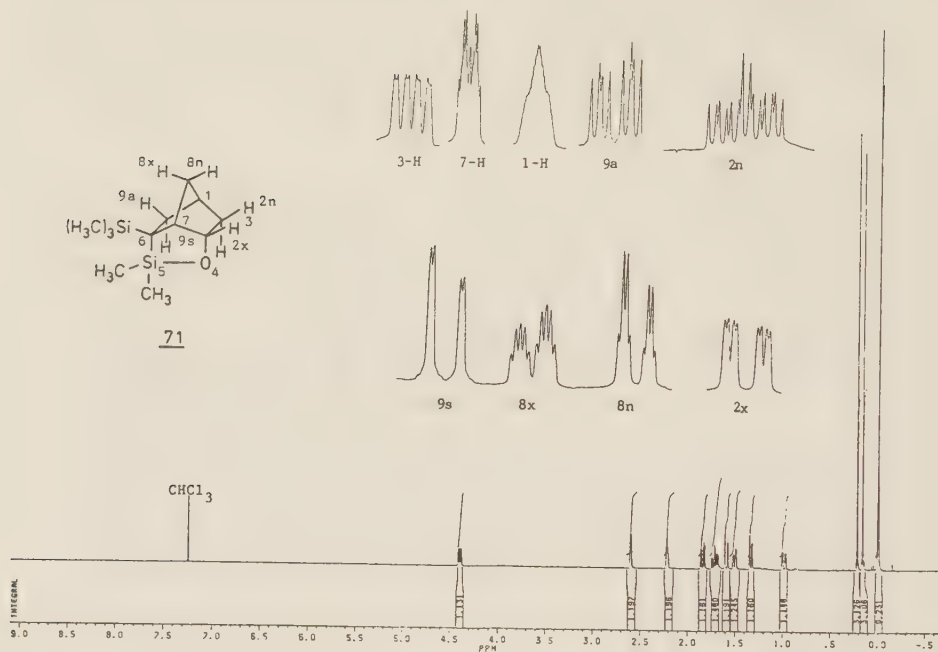
### Umsetzung C:

Durchführung: Zu einer Lösung aus 20 mg (0,078 mmol) 70 in 1 ml abs. Ether tropfte man 1 ml 1,6-m  $\text{CH}_3\text{Li}$  und ließ bei Raumtemperatur rühren. Man entnahm nach 1 und nach 60 Stunden Proben, hydrolysierte sie und untersuchte per AGC:

Reaktionszeit Verhältnis 71/70

|            |                                       |
|------------|---------------------------------------|
| 1 Stunde   | 3:1                                   |
| 60 Stunden | <u>70</u> ist nicht mehr nachzuweisen |

Aufarbeitung: Man hydrolysierte überschüssiges Methylolithium mit 2-m Salzsäure, etherte aus, wusch mit Wasser neutral, trocknete über  $\text{MgSO}_4$  und engte am Rotationsverdampfer bis auf ca. 250  $\mu\text{l}$  ein. Mittels PGC (80 cm OV 101, 150°C,  $t_R$  = 19 Min.) isolierte man 71 mit einer GC-Reinheit >99%.

Abb. 6.2.20.:  $^1\text{H}$ -NMR, 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )

| $\delta$ | Integral | Form | Kopplung (Hz)    | Zuordnung                  |
|----------|----------|------|------------------|----------------------------|
| 0,00     | 9        | s    | -                | $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ |
| 0,17     | 3        | s    | -                | $\text{O}-\text{SiCH}_3$   |
| 0,22     | 3        | s    | -                | $\text{O}-\text{SiCH}_3$   |
| 0,99     | 1        | ddd  | 13,2/3,5/1,5     | exo-2                      |
| 1,34     | 1        | dq   | 10,2/1,5         | endo-8                     |
| 1,51     | 1        | ddt  | 10,2/3,5/1,8     | exo-8                      |
| 1,59     | 1        | dd   | 12,5/1,5         | syn-9                      |
| 1,71     | 1        | dddd | 13,2/9,0/4,2/3,0 | endo-2                     |
| 1,85     | 1        | ddd  | 12,5/3,2/3,0     | anti-9                     |
| 2,22     | 1        | ddm  | 4,2/3,2          | 1-H                        |
| 2,61     | 1        | ddd  | 4,5/1,8/1,5      | 7-H                        |
| 4,40     | 1        | dddm | 9,0/4,5/1,5      | 3-H                        |

COSY 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)

| $\delta$ | sichtbare Kopplung mit | Zuordnung                         |
|----------|------------------------|-----------------------------------|
| 0,00     | -                      | Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| 0,17     | -                      | O-SiCH <sub>3</sub>               |
| 0,22     | -                      | O-SiCH <sub>3</sub>               |
| 0,99     | 2n, 8x, 3-H            | exo-2                             |
| 1,34     | 8x, 9s, 1,7-H          | endo-8                            |
| 1,51     | 8n, 2x, 1-H, 7-H       | exo-8                             |
| 1,59     | 9a, 8n                 | syn-9                             |
| 1,71     | 2x, 3-H, 1-H, 9a       | endo-2                            |
| 1,85     | 9s, 1-H, 2n            | anti-9                            |
| 2,22     | 2n, 9a, 8x, 8n, 3-H    | 1-H                               |
| 2,61     | 3-H, 8n, 8x            | 7-H                               |
| 4,40     | 2n, 7-H, 2x, 1-H       | 3-H                               |

IR: Film, (cm<sup>-1</sup>)

2960 br., 2880, 1445, 1410, 1340, 1325, 1310, 1295, 1275, 1270, 1260, 1215, 1200, 1160, 1145, 1125, 1085, 1070, 1022, 990, 982, 963, 952, 940, 935, 930, 908, 885, 870, 852, 845, 835, 828, 805, 770, 750, 718, 710, 700, 685, 673, 630, 620.

Elementaranalyse:

Bruttoformel: C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>OSi<sub>2</sub>

Molmasse: 240,50 g/mol

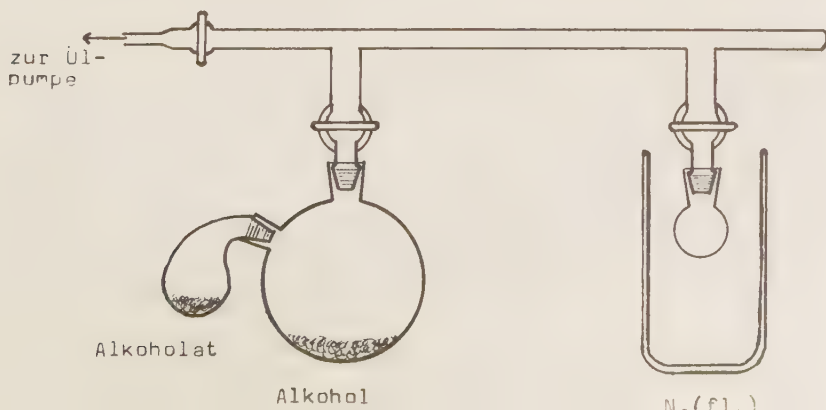
berechnet: 59,94% C; 10,06% H

gefunden: 59,88% C; 9,99% H

Umsetzung D:

Ansatz:

Durchführung: Die Reaktion wurde zwecks Gasanalyse in einer Vakuumlinie durchgeführt:



37,5 mg (146  $\mu$ mol) 6,6-Bis(trimethylsilyl)-endo-2-norbornanol 70 wurden im 50 ml Zweihalskolben vorgelegt. Im Umkehrkölbchen befanden sich 13 mg (116  $\mu$ mol) Kalium-tert.-butanolat. Die Reaktanten waren zuvor im Ölpumpenvakuum bei 100°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet worden. Zu Beginn der Reaktion wurde die Vakuumlinie evakuiert. Der 5 ml Gaskolben wurde auf -196°C gekühlt, die Verbindung des Zweihalskolbens zur Linie gesperrt und durch Drehen des Umkehrkölbchens Kalium-tert.-butanolat zum Alkohol 70 zugefügt. Nach ca. 5 Min. Rühren setzte die Reaktion spontan ein, was an der Bildung des Nebels aus 71 und der Erwärmung des Reaktionskolbens verfolgt werden konnte. Nach Erkalten wurde die Verbindung zur Ölpumpe gesperrt, danach die zum Zweihalskolben geöffnet, wobei sich gasförmige Produkte im 5 ml Kolben anreicherten. Die gesamte Linie wurde mit Stickstoff begast, der 5 ml Kolben bei -196°C rasch abgenommen, mit einem Septum verschlossen und auf Raumtemperatur erwärmt. Die Gasanalyse erfolgte chromatographisch auf 139 m OV 101 durch Vergleich mit authentischen Proben.

AGC (139 m OV 101, 20°C):  $t_R$ : 12,53 Min., Methan, 100%;  
 $t_R$ : 12,75 Min., Ethan, 0%.

(Die Vergleichssubstanzen, Methan und Ethan, waren durch Hydrolyse und Rektifikation der entstehenden Gasprodukte aus Methyllithium und Ethylmagnesiumbromid dargestellt worden.) Der Rückstand im Reaktionskolben wurde in Ether aufgenommen, mit 2-m Salzsäure angesäuert, die etherische Phase mit Wasser neutral gewaschen, über  $MgSO_4$  getrocknet und mittels AGC untersucht.

AGC (18 m OV 1, 170°C):  $t_R$ : 6,2 Min., 71, 100%.

#### Umsetzung E:

Durchführung: Im 7 ml Glasrohr wurden 2,02 mg (18  $\mu$ mol) Kalium-tert.-butanolat in 1 ml abs. Tetrahydrofuran gelöst, mit 46,2 mg (180  $\mu$ mol) 70 versetzt und unter Stickstoff abgeschmolzen. Man rührte 14 Stunden bei 75°C. Die Ampulle wurde geöffnet. 1 ml einer 7,54 mg/ml Tetradekan in Ether enthaltenden Standardlösung und 0,1 ml Wasser wurden hinzupipettiert und die organische Phase AGC untersucht.

AGC: (31 m OV 1, 170°C):

| $t_R$    | Substanz                                                                                      |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| 5,0 Min. | Tetradekan                                                                                    |
| 6,1 Min. | 5,5-Dimethyl-6-(trimethylsilyl)-4-oxa-5-sila-tricyclo[4.2.1.0 <sup>3,7</sup> ]nonan <u>71</u> |

Ausbeute: 35,4±2,0 mg (82±5%, gegen Tetradekan ermittelt).

#### Umsetzung F:

Durchführung: Analog der Umsetzung E wurden 9,0 mg (80,2 µmol) Kalium-tert.-butanolat und 20,9 mg (810 µmol) 70 in 5 ml tert.-Butanol behandelt.

Ausbeute: 15,7±0,9 mg (80±5%), 71.

Die Umsetzungen G,H,I von 6,6-Bis(trimethylsilyl)-endo-2-norbornanol 70 in

1. Ethanol mit Kaliumcarbonat (17 Std./Rückfluß),
2. Ethanol mit 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (7 Tg./120°C),
3. abs. Toluol mit 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (65 Std./75°C)

führten nicht zum Tricyclus 71. 70 ging unverändert aus der Reaktion hervor.

#### 6.2.21. 5,5-Bis(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]heptan-endo-2-ol 69.

Durchführung: Die Apparatur zur Reduktion bestand aus einem 25 ml Zweihalskolben, Rückflußkühler mit CaCl<sub>2</sub>-Trockenrohr, Tropftrichter mit Druckausgleich und Magnetrührer. Zu einer gerührten Suspension aus 75 mg (1,97 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 5 ml abs. Ether tropfte man eine Lösung aus 505 mg (1,96 mmol) 5,5-Bis(trimethylsilyl)-2-norbornanon 66 in 2 ml abs. Ether und ließ 5-10 Minuten bei Raumtemperatur rühren.

Aufarbeitung: Mit 2-m Salzsäure hydrolysierte man, etherte aus, trocknete die vereinigten Etherphasen über MgSO<sub>4</sub> und rotierte das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum ab. Der Alkohol 69 fiel als weißer Feststoff an. Fp.: 80-81°C.

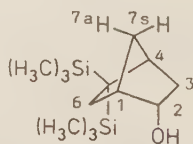
Ausbeute: 510 mg (100%).

AGC (17 m CW 20M, 170°C):

| $t_R$                                                   | Anteile | Substanz                                             |
|---------------------------------------------------------|---------|------------------------------------------------------|
| 20,3 Min.                                               | 100%    | 5,5-Bis(trimethylsilyl)-endo-2-norbornanol <u>69</u> |
| Der epimere exo-Alkohol <u>63</u> wurde nicht gefunden. |         |                                                      |

 $^1\text{H-NMR}$ : 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )

| $\delta$ | Integral | Form  | Kopplung (Hz) | Zuordnung                              |
|----------|----------|-------|---------------|----------------------------------------|
| 0,04     | 9        | s     | -             | endo-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| 0,16     | 9        | s     | -             | exo-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  |
| 1,20     | 1        | dq    | 10,3/1,5      | syn-7                                  |
| 1,44     | 1        | dt    | 13,7/3,7      | endo-3                                 |
| 1,57     | 1        | ddd   | 13,0/4,5/1,5  | exo-6                                  |
| 1,60     | 1        | s, br | -             | OH                                     |
| 1,63     | 1        | ddt   | 10,3/4,2/2,0  | anti-7                                 |
| 1,87     | 1        | ddd   | 13,7/10,2/4,8 | exo-3                                  |
| 2,03     | 1        | dd    | 13,3/1,5      | endo-6                                 |
| 2,30     | 2        | k     | -             | 1,4-H                                  |
| 4,18     | 1        | dtd   | 10,2/4,0/1,5  | exo-2                                  |

69IR: KBr-Preßling, ( $\text{cm}^{-1}$ )

3410 br., 3055, 3040, 3000, 2980, 2970, 2965, 2955, 2940, 2920, 2905, 2880, 1485, 1470, 1465, 1455, 1430, 1426, 1358, 1350, 1330, 1307, 1300, 1275, 1265, 1260, 1255, 1250, 1240, 1236, 1230, 1190, 1183, 1167, 1150, 1135, 1105, 1060, 1033, 1003, 985, 967, 951, 941, 925, 914, 900, 875, 840 br., 792, 768, 740, 690, 680, 652, 620.

Elementaranalyse:

Bruttoformel:  $\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{OSi}_2$ 

Molmasse: 256,54 g/mol

berechnet: 60,88% C; 11,00% H

gefunden: 61,35% C; 11,04% H

6.2.22. 6,6-Bis(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]heptan-endo-2-yl-4-nitrobenzoat 72.

Durchführung: 108 mg (582  $\mu\text{mol}$ ) 4-Nitrobenzoylchlorid wurden bei 0°C in 2,5 ml abs. Pyridin gelöst und ca. 10 Min. gerührt, bis sich eine weißliche Suspension gebildet hatte. 148,3 mg (578  $\mu\text{mol}$ ) 6,6-Bis(trimethylsilyl)-endo-2-norbornanol 70 wurden hinzugefügt und unter Feuchtigkeitsausschluß zunächst 1,5 Std. bei 0°C, dann über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

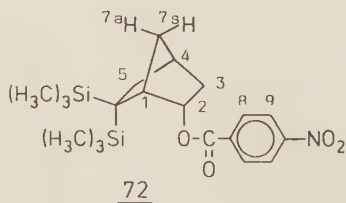
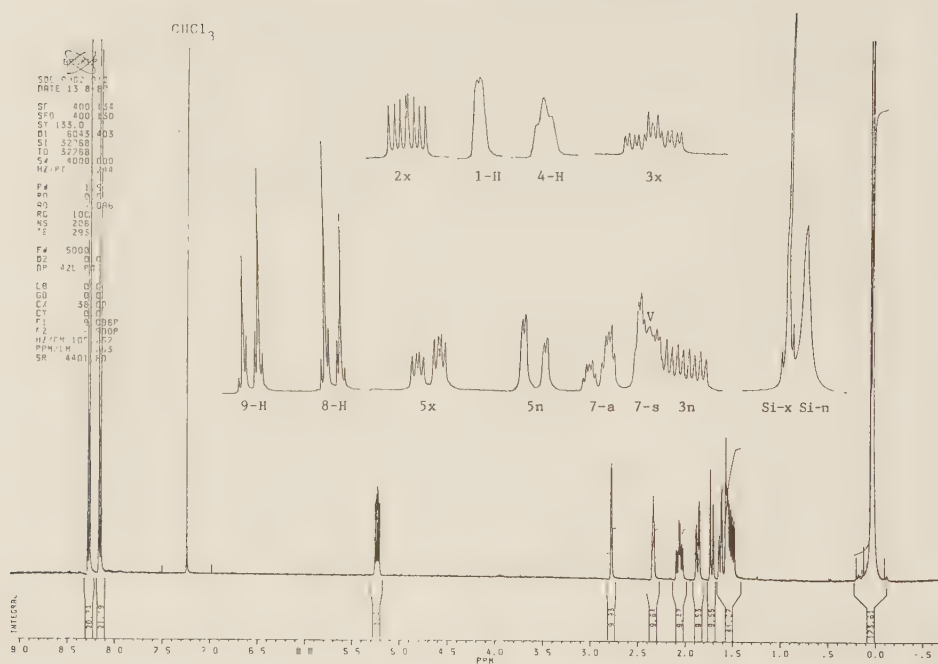
Aufarbeitung: Man säuerte mit 2-m Salzsäure an, extrahierte mit Ether und wusch die vereinigten organischen Phasen neutral. 1-m  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung wurde zugesetzt und die Emulsion 24 Stunden kräftig durchmischt. Die Etherphase wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, eingengt und das gelbliche Rohprodukt mittels LPLC gereinigt. Bedingungen: Kieselgel, Hexan/Ether 8:2,  $t_R$ : 6,0 Min. (im Lm-Peak). Ein Anteil an nichtumgesetzten Alkohol 70 konnte isoliert werden. Man erhielt den Ester 72 als fahlgelbes Öl, das langsam erstarrte. Fp.: 98°C.

Ausbeute: 77,5 mg (33%).

$^1\text{H-NMR}$ : 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )

| $\delta$ | Integral | Form  | Kopplung (Hz)     | Zuordnung                              |
|----------|----------|-------|-------------------|----------------------------------------|
| 0,025    | 9        | s, br |                   | endo-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| 0,05     | 9        | s     | -                 | exo-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  |
| 1,51     | 1        | ddd   | 13,0/6,7/3,2      | endo-3                                 |
| 1,57     | 1        | dq    | 10,5/1,5          | syn-7                                  |
| 1,64     | 1        | ddt   | 10,5/3,0/1,7      | anti-7                                 |
| 1,73     | 1        | dd    | 12,3/1,7          | endo-5                                 |
| 1,88     | 1        | ddd   | 12,3/4,0/2,5      | exo-5                                  |
| 2,07     | 1        | dddd  | 13,0/11,0/5,5/2,5 | exo-3                                  |
| 2,34     | 1        | ddm   | 5,5/4,0           | 4-H                                    |
| 2,78     | 1        | dm    | 3,5               | 1-H                                    |
| 5,23     | 1        | ddd   | 11,0/6,7/3,5      | exo-2                                  |
| 8,16     | 2        | AA'   | 9,0/2,5           | 8-H                                    |
| 8,28     | 2        | BB'   | 9,0/2,5           | 9-H                                    |

Abb. 6.2.22.:  $^1\text{H-NMR}$  400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )



IR: KBr-Preßling, ( $\text{cm}^{-1}$ )

3130, 3090, 3070, 3030, 3010, 2990, 2970, 2950, 2930, 2910, 2880, 2820, 1727 br., 1615, 1537 br., 1460, 1420, 1360, 1330, 1313, 1288, 1262, 1255, 1240, 1195, 1180, 1160, 1150, 1135, 1120, 1110, 1065, 1025, 1007, 985, 980, 963, 945, 920, 885, 850 br., 805, 795, 770, 755, 730, 695, 680, 647, 620.

6.2.23. 6,6-Bis(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]heptan-endo-2-yl-4-brombenzolsulfonat 37.

Durchführung: 1400 mg (5,48 mmol) 4-Brombenzolsulfonylchlorid wurden bei 0°C in 10 ml abs. Pyridin gelöst und ca. 10 Min. gerührt. 698,6 mg (2,72 mmol) 6,6-Bis(trimethylsilyl)-endo-2-norbornanol 70 wurden hinzugefügt und unter Feuchtigkeitsausschluß zunächst 2,5 Std. bei 0°C, dann 7 Tg. bei Raumtemperatur gerührt. Man gab 340 mg (2,53 mmol) 4-Dimethylaminopyridin zur braunen Reaktionsmischung hinzu und durchmischte 5 Std. bei Raumtemperatur. Dabei fiel eine größere Menge eines Feststoffs an.

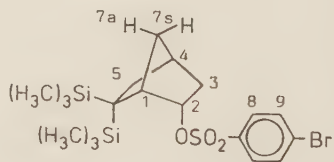
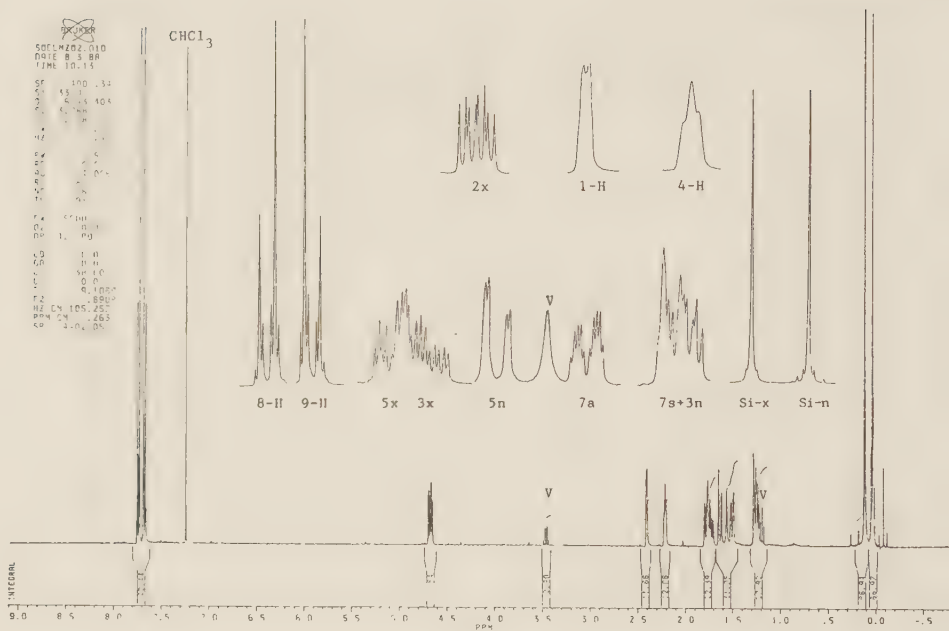
Aufarbeitung: Der Kolbeninhalt wurde mit eiskalter 2-m Salzsäure angesäuert und mit 20 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser neutralgewaschen, über  $MgSO_4$  getrocknet und bis auf ca. 3 ml eingeeengt. Die LPLC-Trennung auf Kieselgel mit Hexan/Ether 75:25 ergab 2 Fraktionen: 1.  $t_R$ : 12 Min. (Lm-Peak) Brosylat 37, Fp.: 88-89°C, 2.  $t_R$ : 17 Min. Alkohol 70.

Ausbeute: 500 mg (39%).

$^1H$ -NMR: 400 MHz ( $CDCl_3$ )

| $\delta$ | Integral | Form | Kopplung (Hz)                        | Zuordnung                              |
|----------|----------|------|--------------------------------------|----------------------------------------|
| 0,05     | 9        | s    | -                                    | endo-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| 0,12     | 9        | s    | -                                    | exo-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  |
| 1,26     | 1        | ddd  | über-<br>lagert 13,0/5,5/3,5<br>10,5 | endo-3                                 |
| 1,28     | 1        | dm   |                                      | syn-7                                  |
| 1,51     | 1        | ddt  | 10,5/3,5/1,8                         | anti-7                                 |
| 1,64     | 1        | dd   | 12,3/1,7                             | endo-5                                 |
| 1,75     | 1        | dddd | 13,0/10,5/5,3/2,3                    | exo-3                                  |
| 1,79     | 1        | ddd  | 12,3/4,0/2,3                         | exo-5                                  |
| 2,23     | 1        | ddm  | 5,3/4,0                              | 4-H                                    |
| 2,42     | 1        | dm   | 3,7                                  | 1-H                                    |
| 4,68     | 1        | ddd  | 10,5/5,3/3,7                         | exo-2                                  |
| 7,69     | 2        | AA'  | 8,8/2,0                              | 9-H                                    |
| 7,75     | 2        | BB'  | 8,8/2,0                              | 8-H                                    |

Abb. 6.2.23.:  $^1\text{H}$ -NMR 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )



IR: KBr-Preßling, ( $\text{cm}^{-1}$ )

37

3100, 3030, 3020, 2975, 2950, 2940, 2925, 2910, 2895, 2880,  
2865, 1575, 1570, 1565, 1555, 1468, 1385, 1362, 1359, 1343,  
1325, 1303, 1285, 1278, 1260, 1250, 1245, 1240, 1225, 1185,  
1182, 1175, 1165, 1150, 1115, 1110, 1090, 1085, 1065, 1050,  
1005, 1000, 985, 972, 965, 950, 940, 925, 905, 870, 860, 835  
br., 818, 808, 760, 740, 733, 700, 685, 667, 663, 640.

Elementaranalyse:

Bruttoformel:  $C_{19}H_{31}BrO_3SSi_2$

berechnet: 47,98% C; 6,57% H

gefunden: 48,15% C; 6,63% H

Molmasse: 475,59 g/mol

6.2.24. Versuche zur Darstellung von 5,5-Bis(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]hept-2-en 62.

6.2.24.1. Darstellung von 2,endo-5-Bis(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]hept-2-en 73.

Durchführung: Man verfuhr nach der Methode von Brandsma<sup>22)</sup>: Im 250-ml Dreihalskolben mit KPG-Rührer wurde unter Schutzgas (getr. N<sub>2</sub>) 7,42 g (0,066 mol) Kalium-tert.-butanolat in 60 ml abs. Hexan suspendiert. Man versetzte mit 5,83 g Tetramethylethylendiamin, kühlte auf -50°C und tropfte langsam 41,4 ml (0,066 mol) 1,6-m n-Butyllithium-Hexan-Lösung hinzu. Nach 15 Min. Rühren erwärmte man auf -25°C und tropfte über einen Zeitraum von 30 Minuten 10 g (60,1 mmol) trockenes endo-5-(Trimethylsilyl)-2-norbornen 44 zu. Die Lösung färbte sich anfänglich dunkelgelb, nach ca. 2,5 Std. war sie orangerot. Anschließend wurden 35 ml abs. THF zugesetzt, dann eine Lösung aus 6,26 g (0,072 mol) wasserfreiem Lithiumbromid in 50 ml abs. THF. Es bildete sich ein hellgelber, gelatineartiger Komplex. Die generierte Lithiumalkylverbindung versetzte man bei -30°C mit 10,9 g (0,16 mol) Trimethylsilylchlorid, ließ 3 Std. rühren und dabei auf Raumtemperatur erwärmen.

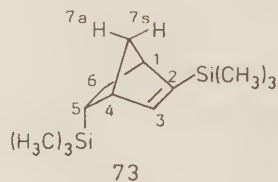
Aufarbeitung: Die Hydrolyse erfolgte durch Zutropfen von 100 ml 2-m Salzsäure. Nach Trennung der Phasen extrahierte man die wäßrige mehrmals mit Pentan, vereinigte die organischen Extrakte und wusch sie mit Wasser neutral. Über MgSO<sub>4</sub> wurde getrocknet und die flüchtigen Anteile abrotiert. Die Destillation im Wasserstrahlvakuum ergab 3 Fraktionen:

1. Vorlauf aus Lösungsmittelresten, 2. Alken 44
3. Produktgemisch, das als Hauptbestandteil (70%) 73 enthielt. Kp.<sub>0,4</sub>: 55°C.
- 2,endo-5-Bis(trimethylsilyl)-2-norbornen 73 konnte auf 4,5 m Apiezon bei 170°C durch PGC isoliert werden. AGC (20 m OV 101, 125°C): t<sub>R</sub> = 14,4 Min.; 98%.

Ausbeute: 2,5 g (17,4%).

$^1\text{H-NMR}$ : 80 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )

| $\delta$ | Integral | Form | Kopplung (Hz)   | Zuordnung                   |
|----------|----------|------|-----------------|-----------------------------|
| -0,07    | 9        | s    | -               | $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ |
| 0,09     | 9        | s    | -               | $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ |
| 0,81     | 1        | dddm | 10,3/5,7/1,7    | endo-6                      |
| 1,04     | 1        | dddd | 9,0/5,7/4,1/2,8 | exo-5                       |
| 1,18     | 1        | dt   | 7,8/1,4         | anti-7                      |
| 1,33     | 1        | dq   | 7,8/1,7         | syn-7                       |
| 1,88     | 1        | ddd  | 10,3/9,0/3,8    | exo-6                       |
| 2,98     | 2        | k    |                 | 1,4-H                       |
| 6,23     | 1        | dd   | 3,6/2,8         | 3-H                         |

IR: Film, ( $\text{cm}^{-1}$ )

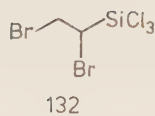
3120, 3045, 2970, 2950, 2915, 2880, 2860, 1570, 1565, 1470, 1458 br., 1412 br., 1310, 1300, 1270, 1258, 1240, 1232, 1215, 1187, 1165, 1135, 1100, 1047, 990, 970, 960, 950, 930, 908, 875, 835 br., 820, 795, 757, 715, 697, 650, 630.

#### 6.2.24.2. 1,2-Dibrom-1-(trichlorsilyl)ethan 132.<sup>52)</sup>

Durchführung: In einem 4-l Dreihalskolben mit Rückflußkühler,  $\text{CaCl}_2$ -Trockenrohr, KPG-Rührer und Tropftrichter mit Teflonhahn und Druckausgleich tropfte man zügig 81,5 ml (253 g, 1,58 mol) Brom in 300 ml  $\text{CCl}_4$  zu einer kräftig gerührten Lösung aus 256 g (1,58 mol) Vinyltrichlorsilan 40 in 1550 ml trockenem  $\text{CCl}_4$ . Derweil bestrahlte man mit einem 2000 W Halogenbrenner. Die Lösung siedete nach kurzer Zeit. Innerhalb von 30 Min. war die Addition beendet. Das Lösungsmittel wurde abrotiert. Die Feindestillation im Wasserstrahlvakuum ( $\text{CaCl}_2$ -Trocknung zwischen Pumpe und Reaktionssystem!) lieferte 506 g (99,7%) Dibromaddukt. Kp.<sub>15</sub>: 98°C.

$^1\text{H-NMR}$ : 80 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )

| $\delta$ | Integral | Form    | Zuordnung                       |
|----------|----------|---------|---------------------------------|
| 3,90     | 3        | k (ABC) | $-\text{CH}_2-$ , $-\text{CH}-$ |



IR: Film, ( $\text{cm}^{-1}$ )

3025, 2980, 2970, 1950, 2910, 1447, 1432, 1427, 1285 br., 1237, 1225, 1210, 1180, 1135 br., 1105 br., 1027, 918, 898, 884, 845-745 br., 727 br., 700, 677, 670-625 br..

#### 6.2.24.3. 1-Brom-1-(trichlorsilyl)ethan 74.<sup>52)</sup>

Durchführung: In einem 1-l Dreihalskolben mit Entschäumer und angeschlossener Zincke-Apparatur, Tropftrichter mit Druckausgleich und KPG-Rührwerk legte man 506 g (1,57 mol) 1,2-Dibrom-1-(trichlorsilyl)ethan 132 vor, erhitzte auf  $90^\circ\text{C}$  und stellte einen Druck von 70 Torr ein. 204 g (1,58 mol) abs. Chinolin wurden langsam zugetropft. Nach wenigen Minuten destillierte 74 über. Zum Ende der Reaktion wurde der Kolbeninhalt durch mehr und mehr ausfallendes Chinolinumhydrobromid fest, so daß man den Druck verringern mußte, um die Reste des Eliminierungsprodukts herauszudestillieren. Das Produkt in der Vorlage war mit weißem Hydrobromid verunreinigt.

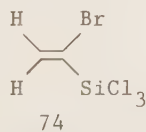
Aufarbeitung: Zur Reinigung destillierte man über eine 40 cm Vigreuxkolonne mit vorgeschaltetem Entschäumer. 74 erhielt man als wasserklare, hydrolyseempfindliche Substanz.

Kp.<sub>43</sub>:  $68^\circ\text{C}$ .

Ausbeute: 326 g (86%).

$^1\text{H-NMR}$ : 80 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )

| $\delta$ | Integral | Form | Kopplung (Hz) | Zuordnung |
|----------|----------|------|---------------|-----------|
| 6,58     | 1        | d    | 2,5           | vinyl-H   |
| 6,80     | 1        | d    | 2,5           | vinyl-H   |



IR: Film, ( $\text{cm}^{-1}$ )

3105, 3025, 2995, 2700, 2680, 2190, 1880, 1600, 1555, 1510, 1410, 1400, 1345, 1310, 1215, 1150, 1110, 1085, 1030, 1000, 942, 885, 830, 795-760 (br), 685, 675, 665, 620.

6.2.24.4. 5-Brom-5-(trichlorsilyl)bicyclo[2.2.1]hept-2-en 75.

Ansatz: 101,0 g (0,420 mol) 1-Brom-1-(trichlorsilyl)ethen 74  
27,7 g (0,419 mol) frisches Cyclopentadien 39

Durchführung: analog der Vorschrift von 6.2.4.. Reaktions-  
temperatur: 70-80°C.

Aufarbeitung: Das Produkt wurde über eine Vigreux-Kolonne destilliert. Bei 100 Torr fing man Reste unverbrauchter Edukte bzw. Dicyclopentadien auf. Bei reduzierterem Druck erhielt man 75 als farblose, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit, die sich nach mehreren Tagen zunächst blau, dann braun färbte, was die Qualität jedoch nicht beeinflusste.

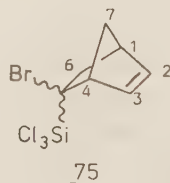
Kp.<sub>0,1</sub>: 55°C. Ausbeute: 95,9 g (74,5%).

AGC (10 m OV 17, 100°C, N<sub>2</sub>-Trärgas):

t<sub>R</sub> = 12,4 Min.; 30% // t<sub>R</sub> = 13,0 Min.; 70%.

<sup>1</sup>H-NMR: 80 MHz (CDCl<sub>3</sub>), Epimerengemisch

| $\delta$  | Integral | Form | Zuordnung |
|-----------|----------|------|-----------|
| 1,40-2,60 | 4        | k    | 6-H + 7-H |
| 3,10      | 1        | m    | 1-H       |
| 3,43      | 1        | m    | 4-H       |
| 6,00-6,45 | 2        | k    | vinyl-H's |



IR: Film, ( $\text{cm}^{-1}$ )

3160, 3080, 3000, 2970, 2940, 2920, 2900, 2875, 1580, 1470, 1465, 1450, 1445, 1343, 1339, 1298, 1280, 1263, 1252, 1222, 1210, 1188, 1177, 1172, 1160, 1130, 1120, 1107, 1060, 1045, 1018, 995, 990, 972, 965, 947, 927, 920, 915, 888, 868, 834, 823, 778, 758, 740, 735, 720, 710, 678, 672.

6.2.24.5. 5-Brom-1-(trimethylsilyl)tricyclo[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]heptan 76.<sup>23)</sup>

Ansatz: 15,4 g (162 mmol) Methylbromid (1,7-Äquiv.)  
 3,9 g (162 mmol) Magnesiumspäne  
 50 ml abs. Ether  
 10,0 g (32,6 mmol) 5-Brom-5-(trichlorsilyl)-2-norbornen 75 in 50 ml abs. Ether

Durchführung und Aufarbeitung: analog der Vorschrift von 6.1.2.. Kp.<sub>0,05</sub>: 60°C.

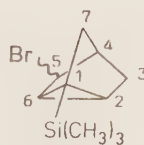
Ausbeute: 5,6 g (70%).

AGC (20 m OV 17, 120°C): t<sub>R</sub> = 8,7 Min., 40% } Epimere  
 t<sub>R</sub> = 9,6 Min., 60% }

Variation der Aufarbeitungsmethoden, Umkehrung der vorgelegten und zutropfenden Substanz ergaben keinerlei Änderung der Produktzusammensetzung.

<sup>1</sup>H-NMR: 80 MHz (CDCl<sub>3</sub>), Epimerengemisch

| δ           | Integral | Form           | Zuordnung                          |
|-------------|----------|----------------|------------------------------------|
| -0,05/-0,02 | 9        | s              | -Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| 1,05-1,40   | 5        | k              | 2,3,7-H                            |
| 1,80/1,94   | 1        | m              | 6-H                                |
| 2,08        | 1        | m              | 4-H                                |
| 3,85/3,92   | 1        | t, br (1,5 Hz) | 5-H                                |



IR: Film, (cm<sup>-1</sup>)

3080, 3070, 3015, 2980, 2970, 2920, 2885, 1475, 1472, 1465, 1453, 1412, 1385, 1375, 1350, 1315, 1300, 1293, 1277, 1270, 1258, 1239, 1227, 1223, 1190, 1153, 1145, 1080, 1068, 1055, 1038, 1002, 987, 970, 947, 937, 930, 923, 900, 880, 870, 850, 840, 808, 758, 735, 700, 690, 675, 663, 655, 625.

MS:

| m/e Intensität Fragment |      |                         | m/e Intensität Fragment |       |                   |
|-------------------------|------|-------------------------|-------------------------|-------|-------------------|
| 246                     | 7,4  | $M^{+}+2$               | 91                      | 40,6  | $C_2H_5^{+}$      |
| 244                     | 7,0  | $M^{+}$                 | 74                      | 12,7  | $(CH_3)_2SiH^{+}$ |
| 231                     | 35,2 | $M^{+}+2-CH_3$          | 73                      | 100,0 | $(CH_3)_2Si^{+}$  |
| 229                     | 31,1 | $M^{+}-CH_3$            | 66                      | 12,7  | $C_2H_5^{+}$      |
| 165                     | 44,7 | $M^{+}-Br$              | 65                      | 11,8  | $C_2H_5^{+}$      |
| 163                     | 10,0 |                         | 59                      | 15,9  | $Me_2HSi^{+}$     |
| 149                     | 13,7 |                         | 45                      | 20,1  | $Me_2HSi^{+}$     |
| 139                     | 33,7 | $(CH_3)_2BrSi^{+}+2$    | 43                      | 23,5  | $C_2H_5^{+}$      |
| 137                     | 32,2 | $(CH_3)_2BrSi^{+}$      | 39                      | 11,2  | $C_2H_5^{+}$      |
| 99                      | 67,4 | $(CH_3)_2SiCl_2H_2^{+}$ |                         |       |                   |

#### 6.2.24.6. 1,2-Dichlor-1-(trichlorsilylethan 133.45)

Durchführung Im 1-l Dreifalskolben mit Rückflußkühler, CaH<sub>2</sub>-Trockenrohr mit nachgeschaltetem Kältegefaß/Schmelzensystem, Chlorverflüchtung, AGG-Einfuhr und Füllgas-einleitungssystem wurden 150 g (0,99 mol) Trichlorsilan 40 in 150 g Tetrachlorsilan gelöst. Man leitete 60 g (0,93 mol) trockenes Chlor derart ein, daß sich ein mäßiger Rückfluß einstellte. Zu Beginn der Einleitung konnte man den Reaktionsstart durch Bestrahlung mit einem 1000 W Halogenbrenner beschleunigen. Nach ca. 100 Min. färbte sich der Kolbeninhalt durch freies Chlor.

Aufarbeitung Die Reaktion wurde abgebrochen und das Produkt unter Feuchtigkeitsschutz fraktioniert destilliert. Unter 11 g 40 zurückgewonnen werden konnten.

Kp.<sub>67</sub>: 104°C. (Kp.<sup>45</sup> 180-182°C).

Ausbeute: 190,5 g (92%).

AGC (20 m OV 101, 140°C): t<sub>R</sub>: 4.5 Min..

<sup>1</sup>H-NMR: 80 MHz (CDCl<sub>3</sub>)

| δ    | Integral | Form    | Zuordnung                |
|------|----------|---------|--------------------------|
| 3.95 | 3        | k (ABC) | -CH <sub>2</sub> -, -CH- |



IR: Film, ( $\text{cm}^{-1}$ )

3010, 2965, 2940, 1455, 1435, 1428, 1312, 1309, 1295, 1285, 1270, 1257, 1235, 1210, 1155, 1130, 1033, 970, 950, 944, 928, 905, 848, 843, 803, 775, 755, 740, 727, 697, 650.

6.2.24.7. 1-Chlor-1-(trichlorsilyl)ethen 80.<sup>53)</sup>

Durchführung: In einem 500 ml Dreihalskolben mit KPG-Rührwerk, 40 cm Vigreuxkolonne mit angeschlossener Zincke-Apparatur, HCl-Absorptionssystem ( $\text{CaCl}_2$ -Trockenturm, Sicherheitswaschflasche,  $\text{H}_2\text{O}$ -Waschflasche) erhitze man eine Suspension aus 195 g (0,84 mol) 1,2-Dichlor-1-(trichlorsilyl)ethan 133 und 2 g (18,2 mmol) Diethylaminhydrochlorid auf 180-190°C, wobei das Produkt bei 124-125°C überdestillierte. Freiwerdender Chlorwasserstoff indizierte den Reaktionsverlauf. Nach etwa 5 Stunden war die Dehydrochlorierung beendet und 120,9 g 80 gebildet.

Aufarbeitung: Es wurde einmal fraktioniert nachdestilliert, um die geringen Mengen der Crackprodukte ( $\text{SiCl}_4$ , ...) abzutrennen.

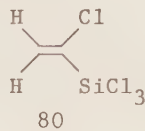
Kp.<sub>220</sub>: 78°C. (Kp.<sub>626</sub>: 117-119°C<sup>54)</sup>, Kp.<sub>724</sub>: 124°C<sup>55)</sup>).

Ausbeute: 99 g (60%).

AGC (20 m OV 101, 140°C):  $t_R$ : 3,2 Min., 99,7%.

<sup>1</sup>H-NMR: 80 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )

| $\delta$ | Integral | Form | Zuordnung |
|----------|----------|------|-----------|
| 6,31     | 2        | s    | vinyl-H   |



IR: Film, ( $\text{cm}^{-1}$ )

1625 br., 1588, 1583, 1575, 1565, 1410, 1375, 1358, 1230-980 br., (darin: 1160, 1145, 1130, 1105, 1073) 938, 815, 750, 700, 675.

6.2.24.8. 5-Chlor-5-(trichlorsilyl)bicyclo[2.2.1]hept-2-en  
79.

Ansatz: 18,4 g (93,3 mmol) 1-Chlor-1-(trichlorsilyl)ethen 80  
6,2 g (93,9 mmol) frisches Cyclopentadien 39

Durchführung: analog der Vorschrift von 6.2.4.. Reaktions-  
temperatur: 70°C.

Aufarbeitung: Das Produkt wurde über eine Vigreux-Kolonne  
destilliert. Bei 100 Torr fing man Reste unverbrauchter  
Edukte bzw. Dicyclopentadien auf, dann bei weiter reduzier-  
tem Druck 79 als farblose, hydrolyseempfindliche Flüssig-  
keit. Kp.<sub>0,8</sub>: 60°C.

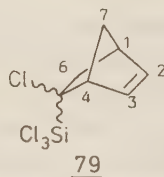
Ausbeute: 17,2 g (70%).

AGC (20 m OV 101, 140°C, N<sub>2</sub>-Trägergas):

t<sub>R</sub> = 10,6 Min.; 50% // t<sub>R</sub> = 11,0 Min.; 50%.

<sup>1</sup>H-NMR: 80 MHz (CDCl<sub>3</sub>), Epimerengemisch

| δ         | Integral | Form | Zuordnung |
|-----------|----------|------|-----------|
| 1,40-2,67 | 4        | k    | 6-H + 7-H |
| 3,08      | 1        | m    | 1-H       |
| 3,29/3,42 | 1        | m    | 4-H       |
| 6,00-6,50 | 2        | k    | vinyl-H's |



Der Versuch der Alkylierung von 79 mit Methylmagnesiumbro-  
mid, analog der in Kap. 6.1.2. beschriebenen Methode, lie-  
ferte laut AGC ein Gemisch aus 4 Haupt-, 3-Neben- und eini-  
gen Spurprodukten. Obwohl das <sup>1</sup>H-NMR des Gemisches ein Si-  
gnal bei 6,2 ppm zeigte, schien eine aufwendige Trennung in  
diesem frühen Stadium der Synthese nicht sinnvoll.

6.2.24.9. 1-Brom-1-(trimethylsilyl)ethen 82.<sup>52)</sup>

Ansatz:

78,8 g (0,33 mol) 1-Brom-1-(trichlorsilyl)ethen 74 in 150 ml  
abs. Ether

31,7 g (1,31 mol) Magnesiumspäne in 500 ml abs. Ether su-  
spendiert

125 g (1,32 mol) Methylbromid

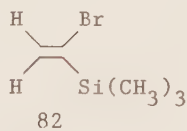
Durchführung: analog der Vorschrift von 6.1.2.. Nachdem 74 zugetropft worden war, ließ man 3 Stunden unter Rückfluß sieden.

Aufarbeitung: analog der Vorschrift von 6.1.2.. 82 erhielt man als wasserklare Substanz. Kp.<sub>60</sub>: 54°C.

Ausbeute: 40,4 g (86%).

<sup>1</sup>H-NMR: 80 MHz (CDCl<sub>3</sub>)

| δ    | Integral | Form | Kopplung (Hz) | Zuordnung                          |
|------|----------|------|---------------|------------------------------------|
| 0,22 | 9        | s    | -             | -Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| 6,20 | 1        | d    | 1,7           | vinyl-H                            |
| 6,29 | 1        | d    | 1,7           | vinyl-H                            |



IR: Film, (cm<sup>-1</sup>)

3090, 3020, 2980, 2920, 1600, 1460, 1430, 1400, 1325, 1260, 1190, 1130, 1105, 1070, 920, 850, 765, 735, 705, 680, 620.

82 reagierte im Temperaturbereich zwischen 60°C und 190°C nicht mit Cyclopentadien 39.

#### 6.2.24.10. 1-(Trichlorsilyl)-1-(trimethylsilyl)ethen 83.

Durchführung: Die Generierung des Grignardreagenzes erfolgte nach der Methode von Ottolenghi.<sup>56)</sup> 4,62 g (0,19 mol) Magnesiumspäne wurden in 170 ml absolutem THF suspendiert und unter Feuchtigkeitsausschluß zum Sieden erhitzt. Man tropfte ca. 3 ml 1-Brom-1-(trimethylsilyl)ethen 82 und eine Spur Dibromethan zu. Nachdem die Reaktion gestartet war, tropfte man 82 derart hinzu, daß ein kräftiger Rückfluß bestehen blieb. Anschließend wurde 1 Stunde bei Siedetemperatur gerührt. Der generierte Grignard wurde unter Stickstoff in einen Tropftrichter überführt und zu 73 g (430 mmol) siedenden SiCl<sub>4</sub> getropft. Man ließ 1 Stunde sieden.

Aufarbeitung: In der Trockenbox filtrierte man vom ausgefallenen Mg-halogenid ab. Das Salz wurde mit 500 ml Pentan

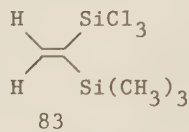
extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über eine 10 cm Vigreux-Kolonne fraktioniert destilliert. Dabei ausfallende Salze ignorierte man. 83 erhielt man als eine roséfarbene Flüssigkeit.

Kp.<sub>13</sub>: 75°C.

Ausbeute: 32,2 g (72,6%).

<sup>1</sup>H-NMR: 80 MHz (CDCl<sub>3</sub>)

| δ    | Integral | Form | Kopplung (Hz) | Zuordnung                          |
|------|----------|------|---------------|------------------------------------|
| 0,25 | 9        | s    | -             | -Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| 6,60 | 1        | d    | 3,6           | vinyl-H                            |
| 6,83 | 1        | d    | 3,6           | vinyl-H                            |



IR: Film, (cm<sup>-1</sup>)

3140, 3110, 3055, 2990, 2915, 2810, 1575, 1568, 1445, 1415, 1370, 1340, 1265, 1255, 1175, 1155, 1110, 1080, 1055, 1000, 990, 930, 900, 890-815 br., 770-755 br., 700, 675, 660, 645.

MS:

| m/e | Intensität | Fragment                          | m/e | Intensität | Fragment                                        |
|-----|------------|-----------------------------------|-----|------------|-------------------------------------------------|
| 223 | 3,4        | M <sup>+</sup> +6-CH <sub>3</sub> | 105 | 13,5       | HC≡C-SiClCH <sub>3</sub> <sup>+</sup> +2        |
| 221 | 16,0       | M <sup>+</sup> +4-CH <sub>3</sub> | 103 | 37,3       | HC≡C-SiClCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>           |
| 219 | 47,0       | M <sup>+</sup> +2-CH <sub>3</sub> | 73  | 100,0      | (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si <sup>+</sup> |
| 217 | 44,0       | M <sup>+</sup> -CH <sub>3</sub>   | 59  | 30,5       | Me <sub>2</sub> HSi <sup>+</sup>                |
| 137 | 0,5        | SiCl <sub>3</sub> <sup>+</sup> +4 | 45  | 12,8       | MeH <sub>2</sub> Si <sup>+</sup>                |
| 135 | 1,5        | SiCl <sub>3</sub> <sup>+</sup> +2 | 43  | 23,4       | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>      |
| 133 | 1,2        | SiCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>    |     |            |                                                 |

Versuche der Chlorierung von 83 mit CH<sub>3</sub>COCl/AlCl<sub>3</sub> zu 1,1-Bis(trichlorsilyl)ethen 57 mißlingen. 83 reagierte im Temperaturbereich zwischen 60°C und 190°C mit Cyclopentadien 39 nicht im Sinne einer Diels-Alder-Reaktion.

6.2.24.11. 1-(Trifluorsilyl)-1-(trimethylsilyl)ethen 84.

Die Durchführung erfolgte nach der Methode von Voronkov.<sup>57)</sup> Im 100-ml Teflonkolben mit Magnetrührer (Teflonrührfisch) wurden 12 ml (ca. 0,27 mol) 40%-ige Flußsäure vorgelegt und unter Rühren bei 0°C 11,6 g (49,6 mmol) 1-(Trichlorsilyl)-1-(trimethylsilyl)ethen 83 zugetroft. Der Kolben wurde verschlossen und der Inhalt 30 Min. bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung: Man überführte das Reaktionsgemisch in einen PVC-Schütteltrichter, trennte die obere Phase ab und destillierte über eine 15cm Vigreux-Kolonne.

Kp.<sub>770</sub>: 92,5°C; Kp.<sub>180</sub>: 66°C.

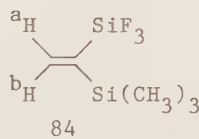
Ausbeute: 6,13 g (67%).

<sup>1</sup>H-NMR: 80 MHz (CDCl<sub>3</sub>)

| δ    | Integral | Form | Kopplung (Hz) | Zuordnung                          |
|------|----------|------|---------------|------------------------------------|
| 0,17 | 9        | s    | -             | -Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| 6,68 | 1        | quin | 4,0           | H-a                                |
| 6,85 | 1        | dq   | 4,0/0,5       | H-b                                |

<sup>19</sup>F-NMR: 75,4 MHz (CDCl<sub>3</sub>)

| δ      | Integral | Form | Kopplung (Hz) | Zuordnung        |
|--------|----------|------|---------------|------------------|
| -140,7 | 3        | d(d) | 4,0/(0,5)     | SiF <sub>3</sub> |



Bei der Umsetzung von 84 mit Cyclopentadien 39 erhielt man in einem Temperaturbereich zwischen 60°C und 190°C lediglich Polymerisationsprodukte.

6.2.24.12. 1,1-Bis(trimethylsilyl)ethen 81.<sup>58)</sup>

Ansatz: 50,0 g (0,279 mol) 1-Brom-1-(trimethylsilyl)ethen 82  
 6,79 g (0,279 mol) Magnesiumspäne  
 250 ml abs. Tetrahydrofuran  
 45,5 g (0,419 mol) Trimethylchlorsilan

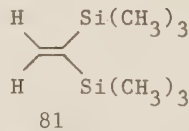
Durchführung: Die Generierung des Vinylgrignardreagenzes erfolgte analog der Vorschrift von 6.2.24.10.. Zum Grignardreagenz tropfte man 45,5 g (0,419 mol) Trimethylchlorsilan und ließ 24 Stunden unter Rückfluß rühren.

Aufarbeitung: Man versetzte unter Eiskühlung anfangs tropfenweise mit 100 ml Eiswasser und durchmischte kräftig. Die Phasen wurden getrennt und die wäßrige mit Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung säurefrei gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Flüchtige Bestandteile wurden am Rotationsverdampfer bei 300 mbar und 50°C abdestilliert. Die fraktionierte Destillation über eine 40 cm Vigreux-Kolonne lieferte 17,4 g (36%) 81. Kp.<sub>30</sub>: 60°C (Lit.<sup>58)</sup> Kp.<sub>146</sub>: 93-94°C). (Ein zweites Hauptprodukt konnte bei 0,55 Torr und 61°C abdestilliert werden. Dem NMR-Spektrum nach handelte es sich dabei möglicherweise um 4-Trimethylsilyl-1-butanol. Vergl. hierzu: Lit.<sup>59)</sup>)

AGC (20 m OV 101, 90°C): t<sub>R</sub>: 5,6 Min.; 94%.

<sup>1</sup>H-NMR: 80 MHz (CDCl<sub>3</sub>)

| δ           | δ <sup>58)</sup> | Integral | Form | Zuordnung                          |
|-------------|------------------|----------|------|------------------------------------|
| 0,12 (0,09) |                  | 18       | s    | -Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| 6,31 (6,26) |                  | 2        | s    | -vinyl-H's                         |



IR: Film, (cm<sup>-1</sup>)

3140, 3025, 2980, 2940, 2910, 2800, 1935, 1590, 1575, 1435, 1415, 1335, 1305, 1270, 1260, 1220, 1155, 1015, 970, 865, 845, 805, 770, 695, 645, 615.

Das Olefin blieb im Temperaturbereich zwischen 60°C und 190°C bei der Umsetzung mit Cyclopentadien unverändert.

6.2.24.13. 1-Brom-1-(trimethoxysilyl)ethen 134.

Durchführung: Zu vorgelegten 25,6 g (107 mmol) 1-Brom-1-(trichlorsilyl)ethen 74 tropfte man eine Lösung aus 10,2 g (0,32 mol) abs. Methanol und 41,3 g (0,32 mol) abs. Chinolin. Die Reaktionsmischung erwärmte sich spontan. Chinoliniumhydrochlorid fiel aus.

Aufarbeitung: Das Produkt wurde im Wasserstrahlvakuum aus dem Reaktionsmedium herausdestilliert. Zur Reinigung mußte es einmal nachdestilliert werden. Das Olefin 134 erhielt man als roséfarbene, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit.

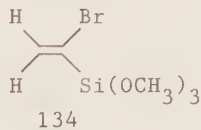
Kp.<sub>26</sub>: 78°C.

Ausbeute: 18 g (74%).

AGC (54 m OV 17, 100°C): t<sub>R</sub>: 18,6 Min., 98%.

<sup>1</sup>H-NMR: 80 MHz (CDCl<sub>3</sub>)

| δ    | Integral | Form | Kopplung (Hz) | Zuordnung                           |
|------|----------|------|---------------|-------------------------------------|
| 3,57 | 9        | s    | -             | -Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| 6,43 | 1        | d    | 1,5           | vinyl-H                             |
| 6,46 | 1        | d    | 1,5           | vinyl-H                             |



IR: Film, (cm<sup>-1</sup>)

3090, 2990-2940 br., 2930, 2860, 1605, 1585, 1470, 1460, 1445, 1410, 1360, 1210-1060 br., 935, 850-790 br., 675, 665.

Der Versuch, mit Lithium oder Magnesium bei 134 einen Brom-Metall-Austausch durchzuführen, mißlang. Geplant war die Darstellung von 1-(Trichlorsilyl)-1-(trimethoxysilyl)ethen, das in einem folgenden Reaktionsschritt zu 1,1-Bis(trichlorsilyl)ethen 57 umgesetzt werden sollte.

### 6.3. Photolysen.

#### 6.3.1. Photolyse des endo-6-(Trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]-heptan-2-on-tosylhydrazons 11.

Durchführung: Zu 740 mg (2,11 mmol) endo-6-(Trimethylsilyl)-2-norbornanon-tosylhydrazon 11 gab man 5 g (125 mmol) Natriumhydroxid und 100 ml Wasser. Durch Behandeln im Ultraschallbad und nachträgliches Erwärmen auf 50-60°C gelang es, das Tosylhydrazon zu lösen. Man überführte die Lösung in ein 100-ml Ringgefäß aus Duranglas und bestrahlte 7 Stunden unter Wasserkühlung mit einer Quecksilberdampfhochdrucklampe. Im angeschlossenen Azotometer konnte langsame Stickstoffbildung beobachtet werden.

Aufarbeitung: Die wäßrige Phase wurde mit Kochsalz gesättigt, 4 mal mit einem gleichem Volumen Ether extrahiert, die vereinigten Etherphasen mit wenig Wasser gewaschen, über  $MgSO_4$  getrocknet und im Wasserstrahlvakuum bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde auf eine 10 cm Kieselgelsäule gegeben und mit 200 ml Pentan/Ether 1:2 eluiert. Das bis auf ca. 2 ml eingengte Eluat wurde HPLC getrennt. Bedingungen: Kieselgel, Hexan/Ether 1:1.

| $t_R$     | Substanz                                            |
|-----------|-----------------------------------------------------|
| 16,7 Min. | endo-6-(Trimethylsilyl)-2-norbornanonazin <u>85</u> |
| 23,5 Min. | Edukt <u>11</u>                                     |

IR: KBr-Preßling, ( $cm^{-1}$ )

2990, 2975, 2965, 2960, 2950, 2930, 2905, 2890, 2860, 1680 br., 1455, 1420, 1315, 1303, 1280, 1270, 1265, 1257, 1250, 1245, 1242, 1238, 1227, 1208, 1196, 1160, 1113, 1085, 1045, 1012, 972, 960, 950, 935, 915, 903, 865, 860, 847, 842, 820, 783, 763, 759, 745, 740, 732, 705, 700, 695, 675, 645.

Elementaranalyse:

Bruttoformel:  $C_{20}H_{36}N_2Si_2$

Molmasse: 360,69 g/mol

berechnet: 66,60% C; 10,06% H; 7,77% N

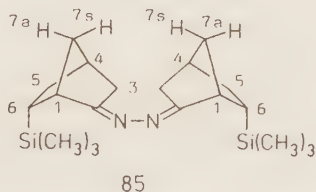
gefunden: 66,77% C; 10,06% H; 7,91% N

$^1\text{H-NMR}$ : 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )

| $\delta$ | Integral | Form | Kopplung (Hz) | Zuordnung                   |
|----------|----------|------|---------------|-----------------------------|
| -0,03    | 18       | s    | -             | $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ |
| 1,17     | 4        | k    |               | 6x + 5n                     |
| 1,42     | 2        | ddt  | 9,5/3,9/1,5   | anti-7                      |
| 1,53     | 2        | dq   | 9,5/1,5       | syn-7                       |
| 1,83     | 2        | dd   | 17,8/3,9      | endo-3                      |
| 1,84     | 2        | tdd  | 14,0/4,5/3,0  | exo-5                       |
| 2,27     | 2        | ddd  | 17,8/4,5/3,0  | exo-3                       |
| 2,49     | 2        | tdm  | 4,5/1,5       | 4-H                         |
| 2,85     | 2        | dm   | 3,7           | 1-H                         |

$^{13}\text{C-NMR}$ : 100,6 MHz ( $\text{CDCl}_3$ ), breitbandentkoppelt

| $\delta$ | Zuordnung                                                                                              |
|----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| -2,12    | $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$                                                                             |
| 27,18    | $\left. \begin{array}{l} \text{C-1, C-3,} \\ \text{C-4, C-5,} \\ \text{C-6, C-7} \end{array} \right\}$ |
| 29,11    |                                                                                                        |
| 35,69    |                                                                                                        |
| 37,37    |                                                                                                        |
| 41,78    |                                                                                                        |
| 47,38    | C-2                                                                                                    |
| 175,04   |                                                                                                        |



### 6.3.2. endo-6-(Trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]heptan-2-on-azin 85 als Vergleichssubstanz.

Durchführung: Eine Lösung aus 2,00 g (10,96 mmol) endo-6-(Trimethylsilyl)-2-norbornanon 19 und 10 ml abs. Methanol wurde mit wenigen Körnchen fester p-Toluolsulfonsäure versetzt und 285,3 mg (5,70 mmol) 100%-iges Hydrazinhydrat unter Rühren zugegeben. Nach 15 Std. Rühren fügte man 1,37 g (24,4 mmol) festes Kaliumhydroxid hinzu und rührte weitere 2 Stunden. Die Lösung färbte sich gelblich.

Aufarbeitung: 10 ml Wasser wurden zugesetzt und mit 150 ml Chloroform extrahiert. Das Extrakt wurde neutralgewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und bis zur Trockne eingedunstet. Das Azin 85 kristallisierte man aus Hexan/Ether um und trocknete

es im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz.

Fp.: 174°C, farblose Kristalle. Ausbeute: 1,9 g (48%).

IR- und NMR-Spektren des Azins stimmten mit denen des Photolyserückstandes aus 6.3.1. überein.

### 6.3.3. Photolyse des 5,5-Bis(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]-heptan-2-on-tosylhydrazons 68.

Versuche, das Tosylhydrazon 68 in 0,5-m Natronlauge zu lösen, scheiterten. Selbst die Zugabe von Dimethoxyethan oder die Erhöhung der Temperatur bis auf 60°C änderten nichts am Löslichkeitsverhalten. Die Photolyse der Suspensionen ergaben auch nach einigen Stunden keine GC-detektierbaren Produkte.

## 6.4. Solvolysen.

### 6.4.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Solvolyse analytischer Proben von p-Nitrobenzoaten und Brosylaten in 2,2,2-Trifluorethanol (TFE).

Durchführung: Exakt eingewogene Mengen ( $\pm 0,01$  mg) an Ester und 2,6-Dimethylpyridin (Lutidin) wurden in 7 cm langen Glasampullen ( $\varnothing$  1 cm), die mit einem Magnetrührfisch versehen waren in 2,2,2-Trifluorethanol (TFE) suspendiert und abgeschmolzen. Die Ampullen wurden, wenn nicht anders vermerkt, 16 Stunden unter Rühren auf 75°C erwärmt.

Aufarbeitung: Nach Öffnung der Ampulle versetzte man die Lösung gegebenenfalls mit einer exakt abgemessenen Menge einer Standardlösung und durchmischte sie. Um von p-Nitrobenzoesäure bzw. 4-Brombenzolsulfonsäure zu trennen, destillierte man die Lösung im Ölpumpenvakuum. Das Destillat wurde gaschromatographisch untersucht. Um eine statistische Sicherheit zu erhalten, wurde jede Probe mehrmals gaschromatographiert und jede Substanz mehrmals solvolysiert. Die Zuordnung der Produkte erfolgte nach der Isolierung aus präparativen Ansätzen.

6.4.2.1. Solvolyse des exo-6-Trimethylsilylbicyclo[2.2.1]-heptan-exo-2-yl-4-nitrobenzoat 29.

Einwaagen der Ansätze:

| Probe | 29<br>mg / $\mu$ mol | Lutidin<br>mg / $\mu$ mol | TFE<br>ml | n(29)/n(Lutidin) |
|-------|----------------------|---------------------------|-----------|------------------|
| 1.    | 5,27/15,81           | 3,54/33,04                | 1,58      | 2,09             |
| 2.    | 5,08/15,24           | 3,26/30,42                | 1,52      | 2,00             |
| 3.    | 7,10/21,29           | 4,72/44,05                | 2,13      | 2,07             |
| 4.    | 9,66/28,97           | 6,43/60,01                | 2,90      | 2,07             |
| 5.    | 10,15/30,44          | 6,70/62,53                | 3,04      | 2,05             |
| 6.    | 10,23/30,68          | 6,77/63,18                | 3,07      | 2,06             |

Durchführungen und Aufarbeitungen: siehe allgemeine Arbeitsvorschrift 6.4.1.. Alle Proben enthielten 10 mmol/ml p-Nitrobenzoat 29 in TFE. Bei der Aufarbeitung wurde jeder Probe 1,00 ml einer Standardlösung mit 1,14 mg/ml Dodekan in TFE zugesetzt. In der folgenden Tabelle sind alle angegebenen relativen Ausbeuten korrigiert. Die absoluten Ausbeuten wurden gegen Dodekan ermittelt.

Solvolyse von 29 in 2,2,2-Trifluorethanol. Säule: 18 m OV 1, 120°C, N<sub>2</sub>-Trägergas

| Probe  | Zahl der Messungen |  <u>15</u><br>(2,3 Min.) |  <u>17</u><br>(4,0 Min.) |  <u>88</u><br>(9,0 *) Min.) | Ausbeute       |
|--------|--------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 1.     | 4                  | Gew.-% 11,7 $\pm$ 0,3<br>Mol.-% 19,7 $\pm$ 0,5                                                            | 77,1 $\pm$ 0,4<br>73,6 $\pm$ 0,4                                                                           | 11,2 $\pm$ 0,3<br>6,6 $\pm$ 0,2                                                                              | 66,5 $\pm$ 1,6 |
| 2.     | 4                  | Gew.-% 11,6 $\pm$ 0,1<br>Mol.-% 19,5 $\pm$ 0,2                                                            | 77,4 $\pm$ 0,2<br>73,9 $\pm$ 0,2                                                                           | 11,0 $\pm$ 0,2<br>6,6 $\pm$ 0,1                                                                              | 70,3 $\pm$ 2,0 |
| 3.     | 4                  | Gew.-% 11,5 $\pm$ 0,1<br>Mol.-% 19,3 $\pm$ 0,2                                                            | 78,6 $\pm$ 0,3<br>74,8 $\pm$ 0,3                                                                           | 9,9 $\pm$ 0,3<br>5,9 $\pm$ 0,2                                                                               | 69,2 $\pm$ 0,7 |
| 4.     | 4                  | Gew.-% 11,5 $\pm$ 0,3<br>Mol.-% 19,3 $\pm$ 0,5                                                            | 78,4 $\pm$ 0,3<br>74,7 $\pm$ 0,3                                                                           | 10,2 $\pm$ 0,1<br>6,0 $\pm$ 0,1                                                                              | 66,9 $\pm$ 1,0 |
| 5.     | 4                  | Gew.-% 12,0 $\pm$ 0,4<br>Mol.-% 20,1 $\pm$ 0,7                                                            | 77,8 $\pm$ 0,4<br>73,8 $\pm$ 0,4                                                                           | 10,2 $\pm$ 0,3<br>6,0 $\pm$ 0,2                                                                              | 66,7 $\pm$ 2,0 |
| 6.     | 4                  | Gew.-% 11,9 $\pm$ 0,3<br>Mol.-% 20,1 $\pm$ 0,5                                                            | 77,3 $\pm$ 0,3<br>73,6 $\pm$ 0,3                                                                           | 10,8 $\pm$ 0,3<br>6,4 $\pm$ 0,2                                                                              | 63,0 $\pm$ 1,0 |
| 1 - 6. | 24                 | Gew.-% 11,7 $\pm$ 0,2<br>Mol.-% 19,7 $\pm$ 0,3                                                            | 77,8 $\pm$ 0,6<br>74,0 $\pm$ 0,6                                                                           | 10,6 $\pm$ 0,5<br>6,3 $\pm$ 0,3                                                                              | 67,1 $\pm$ 2,5 |

R = CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, Si = Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

Desweiteren wurde Me<sub>3</sub>SiOCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> nachgewiesen.

\*) Analytische Untersuchungen auf einer polaren 121 m CW 20M Säule schlossen die Bildung zu 88 isomerer Ether aus. T<sub>Säule</sub>: 120°C; t<sub>R</sub>(88): 15,5 Min.; Trägergas: H<sub>2</sub>.

6.4.2.2. Präparative Solvolyse des exo-6-Trimethylsilylbicyclo[2.2.1]heptan-exo-2-yl-4-nitrobenzoats 29 zur Charakterisierung von Tricyclo[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]heptan 15,<sup>60</sup> 1-Trimethylsilyltricyclo[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]heptan 17,<sup>61,23,15</sup> und exo-6-Trimethylsilylbicyclo[2.2.1]heptan-exo-2-yl-2'2'2'-trifluorethylether 88.

Ansatz: 392 mg (1,18 mmol) exo-6-Trimethylsilyl-exo-2-norbornyl-4-nitrobenzoat 29

248 mg (2,31 mmol) 2,6-Dimethylpyridin

7 ml 2,2,2-Trifluorethanol

Durchführung: analog der Vorschrift von 6.4.1.. Reaktionszeit: 18 Stunden.

Aufarbeitung: Die Lösung wurde mit 10 ml 2-m Salzsäure versetzt und dreimal mit 30 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit kleinen Portionen Wasser neutralgewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Man engte über eine 30 cm Vigreux-Kolonne bei 50°C Badtemperatur bis auf ca. 0,1 ml ein. Nach Entfernung des Heizbades wurde die Blase mit Eis gekühlt, um gasförmige Produktanteile auszukondensieren. Man erhielt auf diese Weise etwa 2 ml Lösung, die im Hochvakuum kurzwegdestilliert wurde. Das Destillat trennte man auf 2 m OV 101 (135°C; Helium, 120 ml/Min.) PGC:

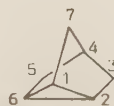
| t <sub>R</sub> | Substanz  |
|----------------|-----------|
| 1,7 Min.       | <u>15</u> |
| 5,8 Min.       | <u>17</u> |
| 18,0 Min.      | <u>88</u> |

Die isolierten farblosen Flüssigkeiten wurden zur Reinigung von Säulenmaterial einmal im Hochvakuum destilliert.

Die folgenden Angaben beziehen sich auf 15:

<sup>1</sup>H-NMR: 80 MHz (CDCl<sub>3</sub>)

| δ    | Integral | Form  | Kopplung (Hz) | Zuordnung |
|------|----------|-------|---------------|-----------|
| 1,01 | 3        | s, br |               | 1,2,6-H   |
| 1,20 | 6        | d     | 1,5           | 3,5,7-H   |
| 1,93 | 1        | m     |               | 4-H       |



IR:  $\text{CCl}_4$ , ( $\text{cm}^{-1}$ )

3070, 3050, 2980, 2940, 2930, 2910, 2890, 2860, 2850, 1443, 1350, 1300 br., 1275, 1250 br., 1220, 945, 910, 895, 887, 790 br., 705.

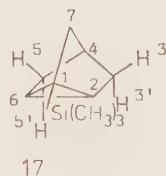
Die folgenden Angaben beziehen sich auf 17:

$^1\text{H-NMR}$ : 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )

| $\delta$ | Integral | Form | Kopplung (Hz) | Zuordnung                   |
|----------|----------|------|---------------|-----------------------------|
| -0,06    | 9        | s    | -             | $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ |
| 0,94     | 2        | d    | 0,5           | 2-H, 6-H                    |
| 1,04     | 2        | d    | 1,5           | 7-H                         |
| 1,13     | 2        | dm   | 10,0          | 3-H, 5-H                    |
| 1,19     | 2        | dm   | 10,0          | 3'-H, 5'-H                  |
| 1,93     | 1        | m    | 1,5           | 4-H                         |

COSY 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )

| $\delta$ | sichtbare Kopplung mit | Zuordnung                   |
|----------|------------------------|-----------------------------|
| -0,06    | -                      | $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ |
| 0,94     | 3,3',5,5'-H            | 2-H, 6-H                    |
| 1,04     | 4-H, 3',5'-H           | 7-H                         |
| 1,13     | 3',5'-H, 4-H, 2,6-H    | 3-H, 5-H                    |
| 1,19     | 3,5-H, 4-H, 2,6-H, 7-H | 3'-H, 5'-H                  |
| 1,93     | 7-H, 3,3',5,5'-H       | 4-H                         |

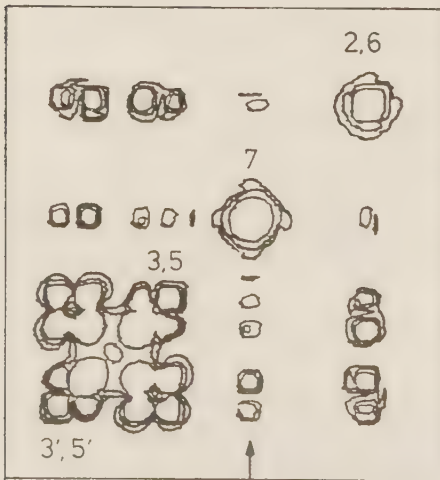
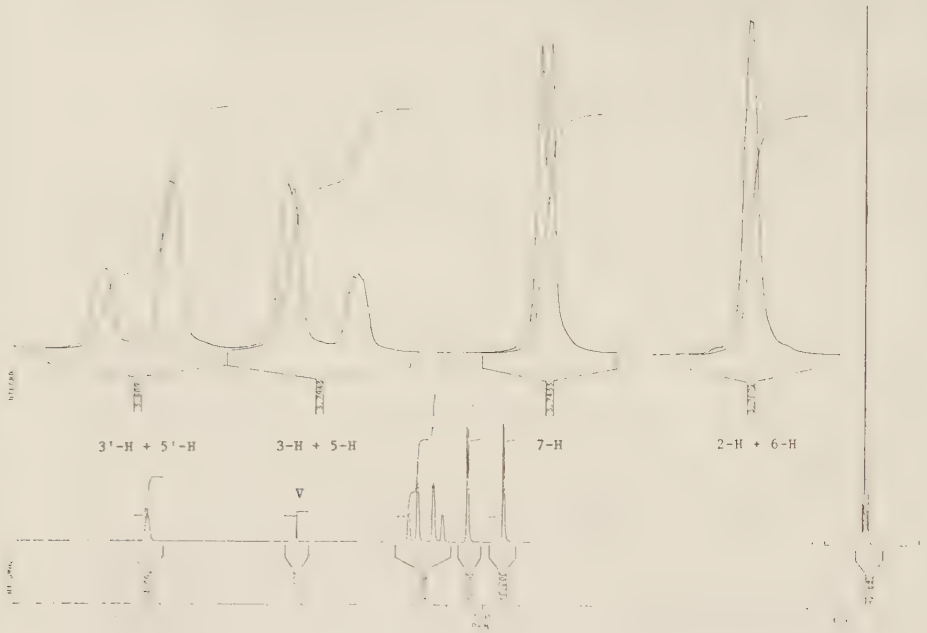


$^{13}\text{C-NMR}$ : 100,6 MHz ( $\text{CDCl}_3$ ), breitbandentkoppelt + DEPT

| $\delta$ | Substitutionsgrad | Intensität | Zuordnung                   |
|----------|-------------------|------------|-----------------------------|
| -2,16    | primär-C          |            | $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ |
| 6,48     | quartär-C         |            | C-1                         |
| 14,78    | tertiär-C         | 2          | C-2, C-6                    |
| 30,12    | tertiär-C         | 1          | C-4                         |
| 33,54    | sekundär-C        | 2          | C-3, C-5                    |
| 34,81    | sekundär-C        | 1          | C-7                         |

Die Intensitätsangaben beziehen sich jeweils aus C-Atompaare gleichen Substitutionsgrades.

Abb. 6.4.2.2.: 17,  $^1\text{H}$ -NMR, 400 MHz, ( $\text{CDCl}_3$ ) + COSY



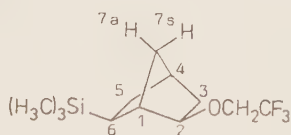
W-Kopplung

IR: Film, ( $\text{cm}^{-1}$ )

3065, 2990, 2970, 2955, 2945, 2920, 2910, 2875, 1500, 1450, 1440, 1435, 1420, 1408, 1395, 1380, 1372, 1365, 1360, 1358, 1317, 1305, 1287, 1265, 1258, 1225, 1150, 1138, 1100, 1070, 1055, 990, 932, 918, 904, 865, 840, 799, 768, 755, 696, 664, 620.

Die folgenden Angaben beziehen sich auf 88: $^1\text{H}$ -NMR: 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )

| $\delta$ | Integral | Form  | Kopplung (Hz)    | Zuordnung                         |
|----------|----------|-------|------------------|-----------------------------------|
| -0,05    | 9        | s     | -                | $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$       |
| 0,18     | 1        | ddd   | 9,2/7,5/1,3      | endo-6                            |
| 1,03     | 1        | ddq   | 10,0/2,5/1,4     | anti-7                            |
| 1,20     | 1        | ddd   | 12,0/9,2/2,0     | endo-5                            |
| 1,28     | 1        | dddd  | 12,0/7,5/3,5/2,5 | exo-5                             |
| 1,42     | 1        | ddtd  | 13,5/4,8/2,5/1,0 | exo-3                             |
| 1,46     | 1        | dquin | 10,0/1,6         | syn-7                             |
| 1,57     | 1        | ddd   | 13,5/6,5/2,5     | endo-3                            |
| 2,21     | 1        | s, br |                  | 1-H                               |
| 2,28     | 1        | ddm   | 4,8/3,5          | 4-H                               |
| 3,45     | 1        | d, br | 6,5              | endo-2                            |
| 3,73     | 1        | dq    | 12,1/8,7         | $\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$ |
| 3,77     | 1        | dq    | 12,1/8,7         | $\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$ |

88 $^{19}\text{F}$ -NMR: 75,4 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )

| $\delta$ | Integral | Form | Kopplung (Hz) | Zuordnung                         |
|----------|----------|------|---------------|-----------------------------------|
| -74,2    | 3        | t    | 8,7           | $\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$ |

IR: Film, ( $\text{cm}^{-1}$ )

2945 br., 2920, 2910, 2890, 2850, 2840, 1470, 1455, 1440, 1430, 1405, 1355, 1305, 1275 br., 1260, 1247, 1225, 1195, 1157 br., 1115 br., 1060, 1015, 980, 965, 935, 923, 910, 900, 850 br., 830 br., 747, 685, 660.

Elementaranalyse:

Bruttoformel:  $C_{12}H_{21}F_3OSi$

Molmasse: 266,39 g/mol

berechnet: 54,11% C; 7,95% H

gefunden: 54,05% C; 7,98% H

6.4.2.3. Präparative Solvolyse des exo-6-Trimethylsilyl-exo-3-deuterobicyclo[2.2.1]heptan-exo-2-yl-4-nitrobenzoats 29-D zur Bestimmung der D-Verteilung.

Ansatz: 404 mg (1,21 mmol) exo-6-Trimethylsilyl-exo-3-deutero-exo-2-norbornyl-p-nitrobenzoat 29-D  
 258 mg (2,42 mmol) 2,6-Dimethylpyridin  
 5 ml 2,2,2-Trifluorethanol

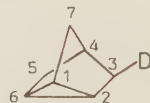
Durchführung: analog der Vorschrift von 6.4.1.. Es wurden 2 Ansätze durchgeführt.

Aufarbeitung und Isolierung der Produkte: analog der Vorschrift von 6.4.2.2..

Die folgenden Angaben beziehen sich auf 15-D:

$^1H$ -NMR: 80 MHz ( $CDCl_3$ )

| $\delta$ | Integral | Form  | Kopplung (Hz) | Zuordnung |
|----------|----------|-------|---------------|-----------|
| 1,01     | 3        | s, br |               | 1,2,6-H   |
| 1,20     | 5        | d     | 1,5           | 3,5,7-H   |
| 1,93     | 1        | m     |               | 4-H       |



15-D

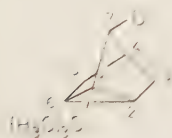
Deuterium war im Rahmen der  $^1H$ -NMR Integrationsgenauigkeit vollständig an den Methylenbrücken lokalisiert. Die Reaktion verlief unter Deuteriumerhalt.

Die folgenden Angaben beziehen sich auf 17-D:

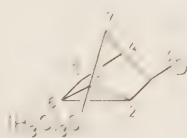
$^1\text{H-NMR}$ : 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )

| $\delta$ | Integral | errechneter<br>D-Anteil | Zuordnung                   |
|----------|----------|-------------------------|-----------------------------|
| -0,05    | 9,00     | 0%                      | $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ |
| 0,94     | 2,00     | 0%                      | 2,6-H                       |
| 1,04     | 1,95     | 5%                      | 7-H                         |
| 1,13     | 1,78     | 23%                     | 3,5-H                       |
| 1,19     | 1,32     | 72%                     | 3',5'-H                     |
| 1,93     | 1,00     | 0%                      | 4-H                         |

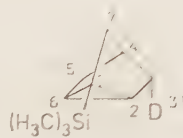
Deuterierungsgrad: 94%



5%

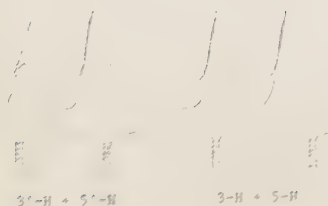


23%



72%

Abb. 6.4.2.3.a: 17-D,  $^1\text{H-NMR}$ , 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )



$^{13}\text{C}$ -NMR: 100,6 MHz ( $\text{CDCl}_3$ ), breitbandentkoppelt

| $\delta$ | Integral | Form | Kopplung (Hz)             | Zuordnung                          |
|----------|----------|------|---------------------------|------------------------------------|
| -2,14    |          | s    |                           | -Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| 6,53     |          | s    |                           | C-1                                |
| 14,75    |          | s    |                           | C-2, C-6                           |
| 14,82    |          | s    |                           | C-2, C-6                           |
| 30,11    |          | s    |                           | C-4                                |
| 30,21    |          | s    |                           | C-4                                |
| 33,24    | 0,95     | t    | $^2J_{\text{C-D}}$ : 20,4 | C-3, C-5                           |
| 33,57    |          | s    |                           | C-3, C-5                           |
| 34,51    | 0,05     | t    | $^2J_{\text{C-D}}$ : 20,4 | C-7                                |
| 34,89    |          | s    |                           | C-7                                |

Auswertung des  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrums:

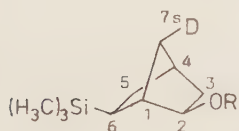
Die C-D Tripletts zeigen, daß Deuterium nur auf die Positionen 7 und die äquivalenten C-Atome 3 und 5 verteilt ist. Zu 5% ist es an C-7 und zu 95% an C-3 und/oder C-5 lokalisiert. Der Peak bei 30,21 ppm zeigt, daß geringe Mengen des Esters 29 nicht deuteriert waren und so undeuteriertes 17 lieferten. (Zur Erklärung der Signalaufspaltungen vergl. Kap. 6.4.6.3.)

Ergebnis der D-Verteilung: Deuterium ist zu 5% in 7-, zu 23% in 3,5-, und zu 72% in 3',5'-Position lokalisiert. Der Deuteriumsgrad von 94% schließt einen signifikanten D-Verlust während der Solvolyse aus.

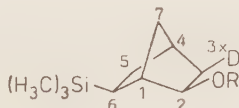
Die folgenden Angaben beziehen sich auf 88-D ( $R = CH_2CF_3$ ):

$^1H$ -NMR: 400 MHz ( $CDCl_3$ )

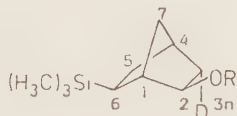
| $\delta$ | Integral | errechneter D-Anteil | Form  | Kopplung (Hz) | Zuordnung     |
|----------|----------|----------------------|-------|---------------|---------------|
| -0,03    | 9        | -                    | s     | -             | $-Si(CH_3)_3$ |
| 0,18     | 1        | 0%                   | ddd   | 9,2/7,5/1,3   | endo-6        |
| 1,05     | 1,00     | 0%                   | ddq   | 10,0/2,5/1,4  | anti-7-H      |
| 1,20     | 2,01     | 0%                   | ddd   | 12,0/9,2/2,0  | endo-5        |
| 1,28     |          | 0%                   | ddd   | 12,0/7,5/3,5  | exo-5         |
| 1,45     | 1,32     | 10%+62%              | k     | 10,0          | syn-7, exo-3  |
| 1,55     | gestört  | 28%                  | dd    | 6,5/2,5       | endo-3        |
| 2,21     | 1,02     | 0%                   | s, br |               | 1-H           |
| 2,28     | 0,97     | 0%                   | s, br |               | 4-H           |
| 3,45     | 1,03     | 0%                   | d, br | 6,5           | endo-2        |
| 3,73     | 1,99     | -                    | dq    | 12,1/8,7      | $O-CH_2CF_3$  |
| 3,77     |          | -                    | dq    | 12,1/8,7      | $O-CH_2CF_3$  |



10%



62%



28%

### Auswertung des $^1H$ -NMR Spektrums:

Der Deuterierungsgrad von 88-D müßte mit dem des 17-D übereinstimmen und wird zu 94% angenommen. Das Spektrum ist durch Wasserspuren des Deuterochloroforms bei 1,53 ppm gestört, was die Integration des endo-3-H unmöglich macht. Die exo-3- und syn-7-H Signale überlagern sich teilweise, wodurch deren Integrale nur indirekt bestimmt werden konnten.

Die qualitative Analyse des Spektrums zeigt, daß Deuterium nicht nur an exo-3 Position lokalisiert ist, denn: 1.) Im Vergleich zum undeutერიerten Trifluorethylether 88 weist das anti-7-H bei 1,05 ppm einen inversen Dacheffekt auf, der durch ein geminales Deuterium in syn-7-Position (entsprechend einer isotopenbedingten Hochfeldverschiebung) hervorge-

rufen wird (siehe Abb. 6.4.2.3.b.) und 2.) Der Tieffeld-Teil des isopenungestörten endo-3-H-Signals ist signifikant größer als es bei einer 94%-igen exo-3-Deuterierung zu erwarten wäre. (Letzteres wurde durch Signalthöhenvergleiche mit dem 1-H ermittelt, dessen Form in 88 und 88-D gleich ist.) Die Integralsumme für das exo-3- und syn-7-H beträgt 1,32. Unter Berücksichtigung des 94%-igen Deuterierungsgrades, ergibt sich ein D-Anteil von 72% für exo-3- + syn-7-Stellung. Da alle übrigen Protonensignale (5x, 5n, 7a) komplett sind, befinden sich die restlichen 28% des Deuteriums in endo-3-Position.

Der D-Anteil in syn-7-Position ist anhand der Intensitätswandlung des anti-7-H Signals beim Übergang von 88 zu 88-D wie folgt ermittelt worden:

Meßwerte:

|                                     | anti-7-HCH | anti-7-HCD     |
|-------------------------------------|------------|----------------|
| Höhe des Tieffeldsignalteils: $t_H$ | 4,5 cm     | $t_D$ = 3,0 cm |
| Höhe des Hochfeldsignalteils: $h_H$ | 4,1 cm     | $h_D$ = 3,3 cm |

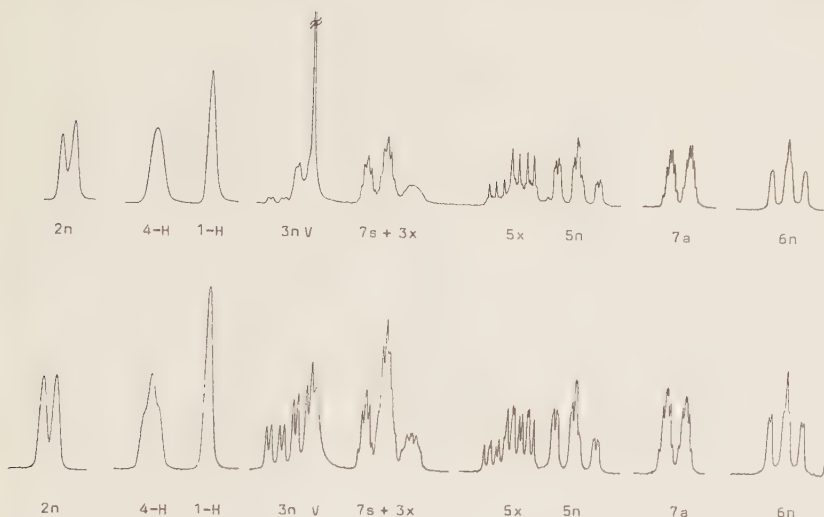
Errechnung des deuterierten Anteils syn-7-D unter Berücksichtigung des Deuterierungsgrades  $g=0,94$  und der Anzahl der Protonen  $z=1$ , die das zu errechnende Signal erzeugen, gemäß:

$$\% \text{ syn-7-D} = (h_D - t_D * h_H / t_H) / (t_D + h_D) * z / g * 100\% \approx 10\%$$

Diese Berechnung ist zulässig, weil die Form und Breite des isopenungestörten syn-7-H-Signals sich vom gestörten nicht meßbar unterscheidet. Als Differenz ergibt sich für die exo-3-Position ein 62%-iger D-Anteil.

Ergebnis der D-Verteilung: Deuterium ist zu 10% in syn-7-, zu 28% in endo-3- und zu 62% in exo-3-Position lokalisiert.

Abb. 6.4.2.3.b.: gespreizte Signale von 88-D (oben) und 88 (unten).



6.4.3.1. Solvolyse des endo-6-Trimethylsilylbicyclo[2.2.1]-heptan-exo-2-yl-4-nitrobenzoat 30.

Einwaagen der Ansätze:

| Probe | $\frac{30}{\text{mg}} / \mu\text{mol}$ | Lutidin<br>mg / $\mu\text{mol}$ | TFE<br>ml | $n(30)/n(\text{Lutidin})$ |
|-------|----------------------------------------|---------------------------------|-----------|---------------------------|
| 1.    | 6,78/20,34                             | 4,99/46,57                      | 2,03      | 2,29                      |
| 2.    | 4,92/14,76                             | 3,87/36,12                      | 1,48      | 2,45                      |
| 3.    | 6,11/18,33                             | 4,03/37,61                      | 1,83      | 2,05                      |
| 4.    | 6,38/19,14                             | 3,91/36,49                      | 1,91      | 1,91                      |
| 5.    | 5,70/17,10                             | 4,00/37,33                      | 1,71      | 2,18                      |
| 6.    | 6,00/18,00                             | 4,07/37,98                      | 1,80      | 2,11                      |

Durchführung und Aufarbeitung: siehe allgemeine Arbeitsvorschrift 6.4.1.. Solvolysetemperatur: 130°C. Alle Proben enthielten 10 mmol/ml p-Nitrobenzoat 30 in TFE. Bei der Aufarbeitung wurde den Proben 1.-5. 1,00 ml einer Standardlösung mit 1,14 mg/ml Dodekan in TFE zugesetzt, der Probe 6. 1,00 ml einer Standardlösung mit 1,30 mg/ml Dodekan in TFE.

In der folgenden Tabelle sind alle angegebenen relativen Ausbeuten korrigiert. Die absoluten Ausbeuten wurden gegen Dodekan ermittelt.

Solvolyse von 30 in 2,2,2-Trifluorethanol. Säule: 18 m OV 1, 120°C, N<sub>2</sub>-Trägergas

| Probe  | Zahl der Messungen |  <u>15</u><br>(2,3 Min.) |  <u>17</u><br>(4,0 Min.) |  <u>88</u><br>(9,0 Min. *) | Ausbeute   |
|--------|--------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 1.     | 6                  | Gew.-% 9,3 ± 0,4<br>Mol.-% 15,9 ± 0,7                                                                     | 81,0 ± 1,0<br>78,3 ± 1,0                                                                                  | 9,6 ± 0,8<br>5,8 ± 0,5                                                                                      | 28,7 ± 0,3 |
| 2.     | 6                  | Gew.-% 9,6 ± 0,3<br>Mol.-% 16,3 ± 0,5                                                                     | 80,6 ± 0,4<br>77,8 ± 0,4                                                                                  | 9,9 ± 0,6<br>5,9 ± 0,4                                                                                      | 26,5 ± 1,0 |
| 3.     | 6                  | Gew.-% 9,2 ± 0,3<br>Mol.-% 15,6 ± 0,5                                                                     | 81,7 ± 0,5<br>78,8 ± 0,5                                                                                  | 9,2 ± 0,5<br>5,5 ± 0,3                                                                                      | 32,4 ± 0,8 |
| 4.     | 6                  | Gew.-% 9,1 ± 0,1<br>Mol.-% 15,5 ± 0,2                                                                     | 81,9 ± 0,4<br>79,0 ± 0,4                                                                                  | 9,1 ± 0,4<br>5,5 ± 0,2                                                                                      | 27,6 ± 0,3 |
| 5.     | 6                  | Gew.-% 9,3 ± 0,2<br>Mol.-% 15,8 ± 0,3                                                                     | 81,6 ± 0,3<br>78,6 ± 0,3                                                                                  | 9,2 ± 0,2<br>5,5 ± 0,1                                                                                      | 33,9 ± 0,8 |
| 6.     | 7                  | Gew.-% 9,4 ± 0,3<br>Mol.-% 16,0 ± 0,5                                                                     | 81,5 ± 0,4<br>78,5 ± 0,4                                                                                  | 9,1 ± 0,2<br>5,5 ± 0,1                                                                                      | 27,2 ± 0,5 |
| 1 - 6. | 37                 | Gew.-% 9,3 ± 0,2<br>Mol.-% 15,9 ± 0,3                                                                     | 81,4 ± 0,5<br>78,5 ± 0,5                                                                                  | 9,4 ± 0,3<br>5,6 ± 0,2                                                                                      | 29,4 ± 3,0 |

R = CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, Si = Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

Desweiteren wurde Me<sub>3</sub>SiOCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> nachgewiesen.

\*) Analytische Untersuchungen auf einer polaren 121 m CW 20M Säule schlossen die Bildung zu 88 isomerer Ether aus. T<sub>Säule</sub>: 120°C; t<sub>R</sub>(88): 15,5 Min.; Trägergas: H<sub>2</sub>.

#### 6.4.3.2. Präparative Solvolyse des endo-6-Trimethylsilyl-exo-3-deuterobicyclo[2.2.1]heptan-exo-2-yl-4-nitrobenzoats 30-D zur Bestimmung der D-Verteilung.

Ansatz: 223 mg (669 µmol) endo-6-Trimethylsilyl-exo-3-deutero-exo-2-norbornyl-p-nitrobenzoat  
192 mg (1,79 mmol) 2,6-Dimethylpyridin (2,7 Äquiv.)  
3 ml 2,2,2-Trifluorethanol

Durchführung: analog der Vorschrift von 6.4.1.. Reaktions-temperatur: 130°C.

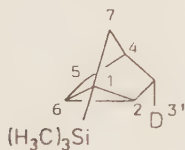
Aufarbeitung und Isolierung der Produkte: analog der Vorschrift von 6.4.2.2.. Lediglich 1-Trimethylsilylnortricyclen 17 fiel in ausreichender Menge an, um NMR-Spektren aufzuneh-

men.

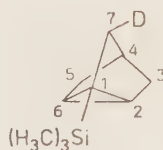
$^1\text{H-NMR}$ : 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )

| $\delta$ | Integral | errechneter<br>D-Anteil | Zuordnung                   |
|----------|----------|-------------------------|-----------------------------|
| -0,05    | 9,00     | 0%                      | $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ |
| 0,94     | 2,00     | 0%                      | 2,6-H                       |
| 1,04     | 1,84     | 18%                     | 7-H                         |
| 1,13     | 2,03     | 0%                      | 3,5-H                       |
| 1,19     | 1,28     | 82%                     | 3',5'-H                     |
| 1,93     | 1,00     | 0%                      | 4-H                         |

Deuterierungsgrad: 88%

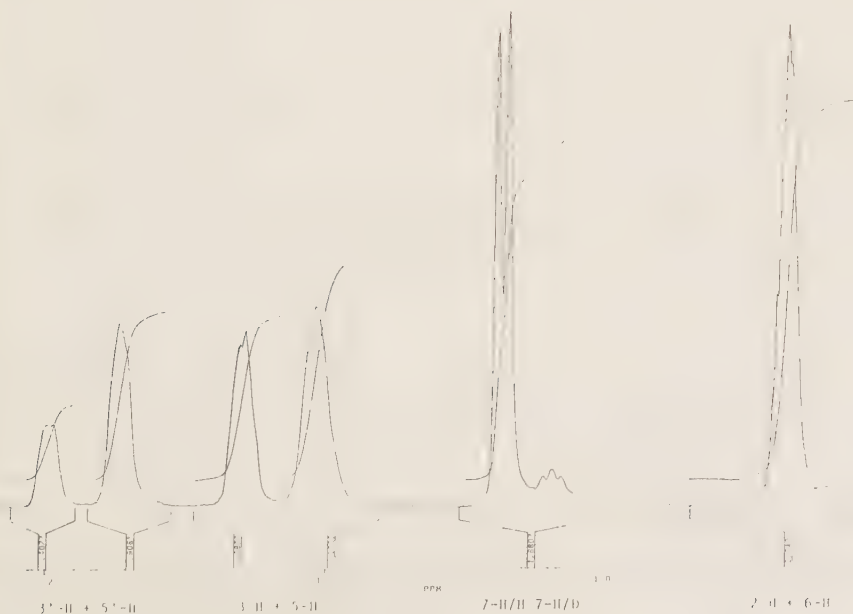


82%



18%

Abb. 6.4.3.2.: 17-D,  $^1\text{H-NMR}$ , 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )



$^{13}\text{C}$ -NMR: 100,6 MHz ( $\text{CDCl}_3$ ), breitbandentkoppelt

| $\delta$ | Integral | Form | Kopplung (Hz)             | Zuordnung                   |
|----------|----------|------|---------------------------|-----------------------------|
| -2,17    |          | s    |                           | $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ |
| 6,48     |          | s    |                           | C-1                         |
| 14,68    |          | s    |                           | C-2, C-6                    |
| 14,76    |          | s    |                           | C-2, C-6                    |
| 30,03    |          | s    |                           | C-4                         |
| 33,17    | 0,79     | t    | $^2J_{\text{C-D}}$ : 20,0 | C-3, C-5                    |
| 33,50    |          | s    |                           | C-3, C-5                    |
| 34,44    | 0,21     | t    | $^2J_{\text{C-D}}$ : 20,0 | C-7                         |
| 34,82    |          | s    |                           | C-7                         |

Auswertung des  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrums:

Die C-D Triplets zeigen, daß Deuterium nur auf die Positionen 7 und die äquivalenten C-Atome 3 und 5 verteilt ist. Zu 21% ist es an C-7 und zu 79% an C-3 und/oder C-5 lokalisiert. Im Spektrum erkennt man kein undeutertes 17, da die Signalintensitäten zu klein waren. Da die Integration des  $^1\text{H}$ -NMR die genauere Methode ist, wird ihr Ergebnis für die in Kap. 3.4. vorgenommene Interpretation zugrundegelegt.

Ergebnis der D-Verteilung: Deuterium ist zu 18% in C-7 und zu 82% in 3',5'-Position lokalisiert.

#### 6.4.4. Solvolyse des exo-6-Trimethylsilylbicyclo[2.2.1]heptan-endo-2-yl-4-brombenzolsulfonats 32.

Einwaagen der Ansätze:

| Probe | $\frac{32}{7}$<br>mg / $\mu\text{mol}$ | Lutidin<br>mg / $\mu\text{mol}$ | TFE<br>ml | $n(\underline{32})/n(\text{Lutidin})$ |
|-------|----------------------------------------|---------------------------------|-----------|---------------------------------------|
| 1.    | 24,90/61,73                            | 13,22/123,38                    | 6,17      | 2,00                                  |
| 2.    | 12,45/30,86                            | 6,63/ 61,88                     | 3,10      | 2,00                                  |
| 3.    | 8,73/21,64                             | 4,66/ 43,49                     | 2,15      | 2,01                                  |
| 4.    | 11,61/28,78                            | 6,29/ 58,70                     | 2,88      | 2,04                                  |
| 5.    | 11,88/29,45                            | 6,40/ 59,73                     | 2,95      | 2,03                                  |
| 6.    | 11,40/28,26                            | 6,15/ 57,40                     | 2,83      | 2,03                                  |

Durchführung und Aufarbeitung: siehe allgemeine Arbeitsvorschrift 6.4.1.. Alle Proben enthielten 10,0 mmol/l Brosylat 32 in TFE. Bei der Aufarbeitung wurde jeder Probe 1,00 ml einer Standardlösung mit 1,57 mg/ml Dodekan in TFE zugesetzt. In der folgenden Tabelle sind alle angegebenen relativen Ausbeuten korrigiert. Die absoluten Ausbeuten wurden gegen Dodekan ermittelt.

Solvolyse von 32 in 2,2,2-Trifluorethanol. Säule: 18 m OV 1, 120°C, N<sub>2</sub>-Trärgas

| Probe  | Zahl der Messungen |  <u>15</u><br>(2,3 Min.) |  <u>17</u><br>(4,0 Min.) |  <u>88</u><br>(9,0 Min.)* | Ausbeute   |
|--------|--------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 1.     | 6                  | Gew.-% 41,4 ± 0,4<br>Mol.-% 60,7 ± 0,6                                                                    | 29,1 ± 0,2<br>24,1 ± 0,2                                                                                  | 29,4 ± 0,5<br>15,2 ± 0,3                                                                                   | 67,0 ± 0,9 |
| 2.     | 6                  | Gew.-% 33,0 ± 1,0<br>Mol.-% 50,4 ± 1,5                                                                    | 41,6 ± 0,4<br>35,9 ± 0,3                                                                                  | 25,3 ± 0,9<br>13,7 ± 0,5                                                                                   | 67,1 ± 1,8 |
| 3.     | 6                  | Gew.-% 33,6 ± 2,1<br>Mol.-% 51,0 ± 3,2                                                                    | 41,4 ± 0,9<br>35,6 ± 0,6                                                                                  | 25,1 ± 1,3<br>13,5 ± 0,7                                                                                   | 70,5 ± 1,5 |
| 4.     | 3                  | Gew.-% 31,1 ± 0,5<br>Mol.-% 47,8 ± 0,8                                                                    | 45,4 ± 0,2<br>39,4 ± 0,2                                                                                  | 23,6 ± 0,4<br>12,8 ± 0,2                                                                                   |            |
| 5.     | 6                  | Gew.-% 35,0 ± 0,2<br>Mol.-% 52,8 ± 0,3                                                                    | 39,4 ± 0,2<br>33,6 ± 0,2                                                                                  | 25,6 ± 0,2<br>13,6 ± 0,1                                                                                   | 70,5 ± 0,8 |
| 6.     | 6                  | Gew.-% 31,3 ± 1,7<br>Mol.-% 47,9 ± 2,6                                                                    | 45,9 ± 0,8<br>39,7 ± 0,7                                                                                  | 22,9 ± 1,0<br>12,4 ± 0,5                                                                                   | 73,5 ± 4,6 |
| 2 - 6. | 27                 | Gew.-% 33 ± 2<br>Mol.-% 50 ± 3                                                                            | 42 ± 3<br>37 ± 2                                                                                          | 25 ± 1<br>13 ± 1                                                                                           | 70 ± 3     |

R = CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, Si = (SiCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

Desweiteren wurde Me<sub>3</sub>SiOCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> nachgewiesen.

\*) Analytische Untersuchungen auf einer polaren 121 m CW 20M Säule schlossen die Bildung zu 88 isomerer Ether aus. T<sub>Säule</sub>: 120°C; t<sub>R</sub>(88): 15,5 Min.; Trärgas: H<sub>2</sub>.

#### 6.4.5.1. Solvolyse des endo-6-Trimethylsilylbicyclo[2.2.1]-heptan-endo-2-yl-4-brombenzolsulfonats 34.

##### Einwaagen der Ansätze:

| Probe | <u>34</u><br>mg / $\frac{7}{\mu\text{mol}}$ | Lutidin<br>mg / $\mu\text{mol}$ | TFE<br>ml | n( <u>34</u> )/n(Lutidin) |
|-------|---------------------------------------------|---------------------------------|-----------|---------------------------|
| 1.    | 7,57/18,77                                  | 4,00/37,33                      | 1,88      | 1,99                      |
| 2.    | 10,19/25,26                                 | 5,61/52,36                      | 2,53      | 2,07                      |
| 3.    | 6,66/16,51                                  | 3,85/35,93                      | 1,65      | 2,18                      |
| 4.    | 9,90/24,54                                  | 5,57/51,98                      | 2,54      | 2,12                      |
| 5.    | 11,50/28,51                                 | 5,78/53,94                      | 2,85      | 1,89                      |
| 6.    | 12,12/30,04                                 | 6,60/61,60                      | 1,64      | 2,05                      |

Durchführung und Aufarbeitung: siehe allgemeine Arbeitsvorschrift 6.4.1.. Die Proben 1.-5. enthielten 10 mmol/ml, die Probe 6. 18,3 mmol/ml Brosylat 34 in TFE. Bei der Aufarbeitung wurde jeder Probe 1,00 ml einer Standardlösung mit 1,14 mg/ml Dodekan in TFE zugesetzt. In der folgenden Tabelle sind alle angegebenen relativen Ausbeuten korrigiert. Die absoluten Ausbeuten wurden gegen Dodekan ermittelt.

Solvolyse von 34 in 2,2,2-Trifluorethanol. Säule: 18 m OV 1, 120°C, N<sub>2</sub>-Trägergas

| Probe                              | Zahl der Messungen |  <u>15</u><br>(2,3 Min.) |  <u>16</u><br>(2,3 Min.) |  <u>17</u><br>(4,0 Min.) |  <u>88</u><br>(9,0 Min.)* | Ausbeute   |
|------------------------------------|--------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 1.                                 | 6                  | Gew.-% 6,0 ± 0,0<br>Mol.-% 6,5 ± 0,0                                                                      | 79,4 ± 0,4<br>85,5 ± 0,4                                                                                  | 10,7 ± 0,6<br>6,5 ± 0,4                                                                                   | 4,0 ± 0,4<br>1,5 ± 0,2                                                                                     | 82,6 ± 2,9 |
| 2.                                 | 6                  | Gew.-% 6,3 ± 0,0<br>Mol.-% 6,8 ± 0,0                                                                      | 80,3 ± 0,3<br>86,1 ± 0,3                                                                                  | 9,1 ± 0,2<br>5,5 ± 0,1                                                                                    | 4,3 ± 0,3<br>1,6 ± 0,1                                                                                     | 82,1 ± 6,9 |
| 3.                                 | 6                  | Gew.-% 5,7 ± 0,0<br>Mol.-% 6,2 ± 0,0                                                                      | 79,3 ± 0,3<br>85,6 ± 0,3                                                                                  | 10,8 ± 0,2<br>6,6 ± 0,1                                                                                   | 4,3 ± 0,4<br>1,6 ± 0,1                                                                                     | 79,6 ± 2,7 |
| 4.                                 | 6                  | Gew.-% 6,2 ± 0,1<br>Mol.-% 6,6 ± 0,1                                                                      | 80,5 ± 0,4<br>86,3 ± 0,4                                                                                  | 8,9 ± 0,1<br>5,4 ± 0,1                                                                                    | 4,3 ± 0,3<br>1,6 ± 0,1                                                                                     | 85,3 ± 3,6 |
| 5.                                 | 6                  | Gew.-% 6,2 ± 0,0<br>Mol.-% 6,7 ± 0,0                                                                      | 79,8 ± 0,2<br>85,8 ± 0,2                                                                                  | 9,8 ± 0,3<br>5,9 ± 0,2                                                                                    | 4,3 ± 0,2<br>1,6 ± 0,1                                                                                     | 82,8 ± 2,9 |
| 6.                                 | 6                  | Gew.-% 5,7 ± 0,1<br>Mol.-% 6,1 ± 0,1                                                                      | 79,8 ± 0,4<br>86,0 ± 0,4                                                                                  | 10,2 ± 0,2<br>6,2 ± 0,1                                                                                   | 4,3 ± 0,3<br>1,6 ± 0,1                                                                                     | 85,7 ± 2,0 |
| 1 - 6.                             | 36                 | Gew.-% 6,0 ± 0,3<br>Mol.-% 6,5 ± 0,3                                                                      | 79,9 ± 0,5<br>85,9 ± 0,5                                                                                  | 9,9 ± 0,8<br>6,0 ± 0,5                                                                                    | 4,3 ± 0,3<br>1,6 ± 0,1                                                                                     | 83 ± 3     |
| Verteilung ohne Norpinen <u>16</u> |                    | 46%                                                                                                       | -                                                                                                         | 43%                                                                                                       | 11%                                                                                                        |            |

R = CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, Si = Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

Ferner wurde Me<sub>3</sub>SiOCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> nachgewiesen.

\*) Analytische Untersuchungen auf einer polaren 121 m CW 20M Säule schlossen die Bildung zu 88 isomerer Ether aus. T<sub>Säule</sub>: 120°C; t<sub>R</sub>(88): 15,5 Min.; Trägergas: H<sub>2</sub>.

6.4.5.2. Präparative Solvolyse des endo-6-Trimethylsilylbicyclo[2.2.1]heptan-endo-2-yl-4-brombenzolsulfonats 34 zur Charakterisierung von Bicyclo[3.1.1]hepten 16.

Ansatz: 93,5 mg (231,8  $\mu\text{mol}$ ) endo-6-Trimethylsilyl-endo-2-norbornyl-p-brombenzolsulfonat 34  
 48,6 mg (453,6  $\mu\text{mol}$ ) 2,6-Dimethylpyridin (2,0 Äquiv)  
 2,3 g 2,2,2-Trifluorethanol

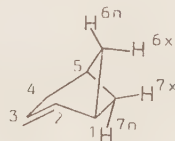
Durchführung: analog der Vorschrift von 6.4.1.. Reaktionszeit: 22 Stunden.

Aufarbeitung: analog der Vorschrift von 6.4.2.2..

PGC: 2 m OV 101, 135°C; (Helium, 120 ml/Min.);  $t_R$ : 1,8 Min..

$^1\text{H-NMR}$ : 80 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )

| $\delta$ | Integral | Form        | Kopplung (Hz)   | Zuordnung |
|----------|----------|-------------|-----------------|-----------|
| 1,42     | 2        | m           | 8,1             | 6n, 7n    |
| 2,15     | 2        | m           | 8,1             | 6x, 7x    |
| 2,42     | 3        | k           |                 | 1,4-H     |
| 2,64     | 1        | m, aufgesp. | 5,5             | 5-H       |
| 5,52     | 1        | dtdd        | 8,6/2,9/2,0/1,0 | 3-H       |
| 6,34     | 1        | ddm         | 8,6/6,0         | 2-H       |



16

Vergl. Lit. 62):

| $\delta$ | Integral | Form     | Kopplung (Hz)   | Zuordnung |
|----------|----------|----------|-----------------|-----------|
| 1,41     | 2        | m        | 8,1/8,0         | 6n, 7n    |
| 2,14     | 2        | m        | 8,1/5,5/0,8     | 6x, 7x    |
| 2,39     | 2        | td       | 2,9/2,0         | 4-H       |
| 2,43     | 1        | dqd      | 6,5/5,5/1,0     | 1-H       |
| 2,66     | 1        | qtd      | 5,5/2,9/2,0     | 5-H       |
| 5,50     | 1        | br. dtdd | 8,8/2,9/2,0/1,0 | 3-H       |
| 6,32     | 1        | ddtt     | 8,8/6,5/2,0/0,8 | 2-H       |

|           |     |     |            |     |     |     |            |     |
|-----------|-----|-----|------------|-----|-----|-----|------------|-----|
| $J_{x-y}$ | 1-2 | 1-5 | 1-6x, 1-7x | 1-3 | 2-3 | 2-4 | 2-7x, 2-6x | 3-4 |
| Hz        | 6,5 | 5,5 | 5,5        | 1,0 | 8,8 | 2,0 | 0,8        | 2,9 |

|           |     |     |            |              |       |
|-----------|-----|-----|------------|--------------|-------|
| $J_{x-y}$ | 3-5 | 4-5 | 5-6x, 5-7x | 6x-6n, 7x-7n | 6n-7n |
| Hz        | 2,0 | 2,9 | 5,5        | 8,1          | 8,0   |

IR:  $\text{CDCl}_3$ , ( $\text{cm}^{-1}$ )

3045, 2970, 2940, 2930, 2905, 2895, 2870, 2840, 1435, 1265, 1230, 1183, 1097.

6.4.6.1.1. Solvolyse des 6,6-Bis(trimethylsilyl)bicyclo-[2.2.1]heptan-exo-2-yl-4-nitrobenzoats 36 in Methanol.

Durchführung: Eine Mischung aus 50 mg (123  $\mu\text{mol}$ ) 6,6-Bis-(trimethylsilyl)-exo-2-norbornyl-p-nitrobenzoat 36, 2 Tropfen 2,6-Dimethylpyridin und 3 ml abs. Methanol wurde 60 Stunden bei Siedetemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde ohne vorherige Aufarbeitung mittels AGC untersucht. AGC (31 m OV 1, 170°C):

| $t_R$     | Substanz                                                 |
|-----------|----------------------------------------------------------|
| 8,6 Min.  | $\text{MeO}(\text{CO})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$ |
| 18,8 Min. | 6,6-Bis(trimethylsilyl)-exo-2-norbornanol <u>64</u>      |

Es fand ausschließlich eine Umesterung statt (O-Acylspaltung), wobei der Alkohol 64 freigesetzt wurde.

6.4.6.1.2. Solvolyse des 6,6-Bis(trimethylsilyl)bicyclo-[2.2.1]heptan-exo-2-yl-4-nitrobenzoats 36 in TFE.

Einwaagen der Ansätze:

| Probe | <u>36</u><br>mg / $\mu\text{mol}$ | Lutidin<br>mg / $\mu\text{mol}$ | TFE<br>ml | n( <u>36</u> )/n(Lutidin) |
|-------|-----------------------------------|---------------------------------|-----------|---------------------------|
| 1.    | 7,19/17,73                        | 4,38/40,88                      | 1,75      | 2,31                      |
| 2.    | 18,00/44,39                       | 9,68/90,34                      | 4,44      | 2,04                      |
| 3.    | 8,24/20,32                        | 4,50/42,00                      | 2,05      | 2,07                      |
| 4.    | 9,36/23,08                        | 4,99/46,57                      | 2,30      | 2,02                      |
| 5.    | 9,20/22,69                        | 4,71/43,96                      | 2,30      | 1,94                      |
| 6.    | 8,17/20,15                        | 4,34/40,50                      | 2,00      | 2,01                      |

Durchführung und Aufarbeitung: siehe allgemeine Arbeitsvorschrift 6.4.1.. Alle Proben enthielten 10 mmol/ml p-Nitrobenzoat 36 in TFE. Bei der Aufarbeitung wurde jeder Probe

1,00 ml einer Standardlösung mit 1,14 mg/ml Dodekan in TFE zugesetzt. In der folgenden Tabelle sind alle angegebenen relativen Ausbeuten korrigiert. Die absoluten Ausbeuten wurden gegen Dodekan ermittelt.

Solvolyse von 36 in 2,2,2-Trifluorethanol. Säule: 18 m OV 1, 120°C, N<sub>2</sub>-Trägergas.

| Probe  | Zahl der Messungen |        |  | <u>17</u><br>(4,0 Min.) |  | <u>101</u><br>(13,7 Min.) | Ausbeute   |
|--------|--------------------|--------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|------------|
|        |                    |        | Si                                                                                |                         | Si Si                                                                             |                           |            |
| 1.     | 6                  | Gew.-% | 51,1 ± 0,9                                                                        |                         | 48,9 ± 0,9                                                                        |                           | 84,5 ± 2,2 |
|        |                    | Mol.-% | 60,0 ± 1,1                                                                        |                         | 40,0 ± 0,7                                                                        |                           |            |
| 2.     | 6                  | Gew.-% | 56,9 ± 0,6                                                                        |                         | 43,1 ± 0,6                                                                        |                           | 89,3 ± 2,0 |
|        |                    | Mol.-% | 65,4 ± 0,7                                                                        |                         | 34,6 ± 0,5                                                                        |                           |            |
| 3.     | 6                  | Gew.-% | 51,5 ± 0,7                                                                        |                         | 48,5 ± 0,7                                                                        |                           | 91,5 ± 1,4 |
|        |                    | Mol.-% | 60,4 ± 0,8                                                                        |                         | 39,6 ± 0,6                                                                        |                           |            |
| 4.     | 6                  | Gew.-% | 53,9 ± 0,4                                                                        |                         | 46,1 ± 0,4                                                                        |                           | 90,2 ± 1,7 |
|        |                    | Mol.-% | 62,6 ± 0,5                                                                        |                         | 37,4 ± 0,3                                                                        |                           |            |
| 5.     | 6                  | Gew.-% | 54,1 ± 1,0                                                                        |                         | 45,9 ± 1,0                                                                        |                           | 83,2 ± 1,5 |
|        |                    | Mol.-% | 62,8 ± 1,2                                                                        |                         | 37,2 ± 0,8                                                                        |                           |            |
| 6.     | 6                  | Gew.-% | 49,8 ± 1,1                                                                        |                         | 50,2 ± 1,1                                                                        |                           | 80,1 ± 2,2 |
|        |                    | Mol.-% | 58,7 ± 1,3                                                                        |                         | 41,3 ± 0,9                                                                        |                           |            |
| 1 - 6. | 36                 | Gew.-% | 53 ± 3                                                                            |                         | 47 ± 3                                                                            |                           | 86 ± 4     |
|        |                    | Mol.-% | 62 ± 3                                                                            |                         | 38 ± 2                                                                            |                           |            |

Si = Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

Ferner wurde Me<sub>3</sub>SiOCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> gefunden.

Ein weiteres Produkt wurde in Spuren (ca. 1%) detektiert, das aufgrund seiner Retentionszeit (16,5 Min.; gleiche Bedingungen) möglicherweise ein disilylierter Norbornyltrifluorethylether sein könnte. Versuche, dieses Produkt mit dem Helium-PGC zu isolieren, scheiterten daran, daß es in angereicherter Form relativ rasch zu 1,2-Bis(trimethylsilyl)nortricyclen 101 und 1-Trimethylsilylnortricyclen 17 zerfiel. Dieser Vorgang fand sowohl in CCl<sub>3</sub> oder C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, als auch ohne Lösungsmittel statt.

#### 6.4.6.1.3. Solvolyse des 6,6-Bis(trimethylsilyl)bicyclo-[2.2.1]heptan-exo-2-yl-4-nitrobenzoats 36 mit 4 Äquiv. Base.

Einwaagen: 15,2 mg (37,5 µmol) 36  
 16,0 mg (149,3 µmol) Lutidin  
 3,75 ml Trifluorethanol (TFE)  
 n(Lutidin)/n(36): 3,98  
 c(36): 10,0 mmol/l

Durchführung und Aufarbeitung: siehe allgemeine Arbeitsvorschrift 6.4.1.. Es wurde kein Standard verwendet. Die angegebenen Ausbeuten sind korrigiert.

Säule: 18 m OV 1, 140°C, N<sub>2</sub>-Trägergas

|                         |                                                                                                           |                                                                                                            |
|-------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Produkt, t <sub>R</sub> |  <u>17</u><br>(2,9 Min.) |  <u>101</u><br>(7,4 Min.) |
| Anteile in Mol-%        | 57 ± 4                                                                                                    | 43 ± 3                                                                                                     |

Si = Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

Verwendung von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (8 Äquivalente) anstatt 2,6-Lutidin bewirkte ebenfalls keine Änderung der Produktverteilung.

6.4.6.1.4. Solvolyse des 6,6-Bis(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]heptan-exo-2-yl-4-nitrobenzoats 36 mit 0,6 Äquiv. Base.

Einwaagen: 330 mg (814 µmol) 36  
 54,5 mg (509 µmol) Lutidin  
 3,75 ml Trifluorethanol (TFE)  
 n(Lutidin)/n(36): 0,625  
 c(36): 10,0 mmol/l

Durchführung und Aufarbeitung: siehe allgemeine Arbeitsvorschrift 6.4.1.. Es wurde kein Standard verwendet. Die angegebenen Werte sind korrigiert.

Solvolyse von 36 in 2,2,2-Trifluorethanol mit Lutidinunterschuß. Säule: 31 m OV 1, 170°C, N<sub>2</sub>-Trägergas.

|                         |                                                                                                             |                                                                                                             |                                                                                                              |                      |
|-------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|
| Produkt, t <sub>R</sub> |  <u>17</u><br>(4,4 Min.) |  <u>88</u><br>(6,0 Min.) |  <u>101</u><br>(7,6 Min.) | unbekannt (8,4 Min.) |
| Anteile in Mol-%        | 90                                                                                                          | 7,0                                                                                                         | 2,4                                                                                                          | 0,6                  |

R = CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, Si = Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

6.4.6.1.5. Verhalten von 1,2-Bis(trimethylsilyl)tricyclo-  
[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]heptan 101 unter Solvolysebedingungen.

Einwaagen:

2,00 mg (8,39  $\mu$ mol) 1,2-Bis(trimethylsilyl)nortricyclen 101

2,29 mg (21,37  $\mu$ mol) Lutidin

500  $\mu$ l Trifluorethanol

2,10 mg (12,57  $\mu$ mol) 4-Nitrobenzoesäure

n(Lutidin)/n(p-Nitrobenzoesäure): 1,70

c(101): 16,8 mmol/l

Durchführung und Aufarbeitung: siehe allgemeine Arbeitsvorschrift 6.4.1.. Es wurde kein Standard verwendet.

Ergebnis: Nach 16 Std. Rühren bei 75°C wurden lediglich 2,7 Mol-% 1-Trimethylsilylnortricyclen 17 neben 97,4 Mol-% 101 gaschromatographisch nachgewiesen.

6.4.6.1.6. Säurekatalysierte Zersetzung von 1,2-Bis(trimethylsilyl)tricyclo[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]heptan 101.

Einwaagen:

5,71 mg (23,94  $\mu$ mol) 1,2-Bis(trimethylsilyl)nortricyclen 101

500  $\mu$ l Trifluorethanol

0,83 mg (4,97  $\mu$ mol) 4-Nitrobenzoesäure (4,8 Mol-%)

c(101): 47,9 mmol/l

Durchführung und Aufarbeitung: siehe allgemeine Arbeitsvorschrift 6.4.1.. Reaktionszeit: 23 Stunden.

Ergebnis: Gaschromatographisch wurde ausschließlich Norbornyltrifluorethylether 102 nachgewiesen.

AGC (31 m OV 1, N<sub>2</sub>-Trärgas):

t<sub>R</sub> (102): 5,4 Min. (120°C), 7,3 Min. (100°C), 4,1 Min. (170°C); 100%.

6.4.6.1.7. Verhalten des 6,6-Bis(trimethylsilyl)bicyclo-  
[2.2.1]heptan-exo-2-ol 64 unter Solvolysebedin-  
gungen.

Einwaagen:

20,3 mg (79  $\mu$ mol) 64

17,2 mg (160  $\mu$ mol) Lutidin

7,9 ml Trifluorethanol

13,2 mg (79  $\mu$ mol) 4-Nitrobenzoesäure

n(Lutidin)/n(p-Nitrobenzoesäure): 2,03

c(64): 10,0 mmol/l

Durchführung und Aufarbeitung: siehe allgemeine Arbeits-  
 vorschrift 6.4.1.. Ein Standard wurde nicht verwendet.

Ergebnis: Gaschromatographisch wurde ausschließlich der  
 Alkohol 64 nachgewiesen.

AGC (18 m OV 1, 160°C, N<sub>2</sub>-Trärgas): t<sub>R</sub>: 17,2 Min..

6.4.6.2. Präparative Solvolyse des 6,6-Bis(trimethylsilyl)-  
bicyclo[2.2.1]heptan-exo-2-yl-4-nitrobenzoats 36  
zur Charakterisierung von 1,2-Bis(trimethylsilyl)-  
tricyclo[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]heptan 101.

Ansatz: 114,3 mg (281,8  $\mu$ mol) 36

85 mg (793,3  $\mu$ mol) 2,6-Dimethylpyridin (2,8 Äquiv.)

7 ml 2,2,2-Trifluorethanol

Durchführung: analog der Vorschrift von 6.4.1.. Es wurden 3  
 Ansätze dieser Art durchgeführt.

Aufarbeitung: analog der Vorschrift von 6.4.2.2..

PGC: 2 m OV 101 (180°C; Helium, 120 ml/Min.)

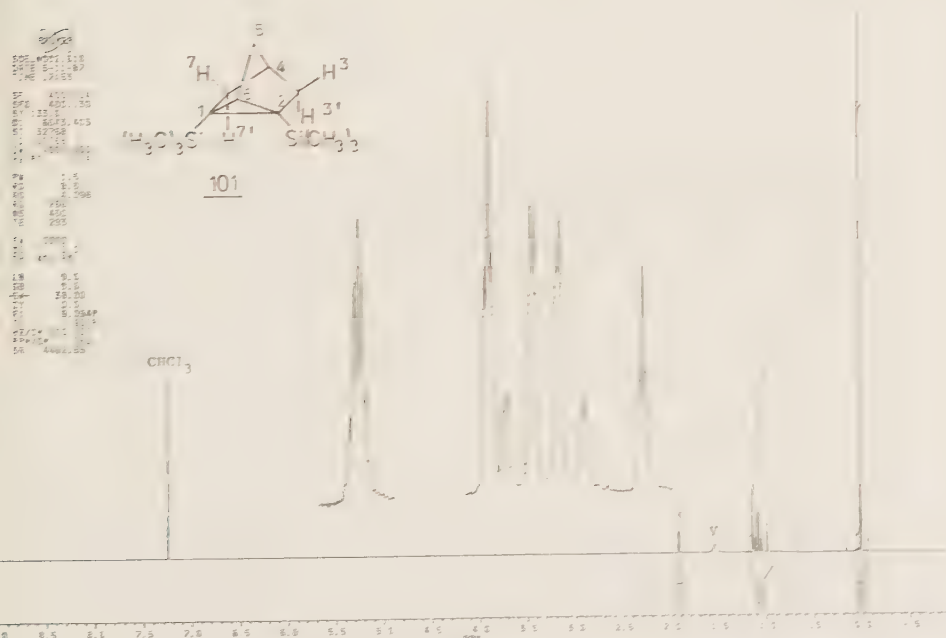
| t <sub>R</sub> | Substanz                                       |
|----------------|------------------------------------------------|
| 4,7 Min.       | 1-Trimethylsilylnortricyclen <u>17</u>         |
| 14,1 Min.      | 1,2-Bis(trimethylsilyl)nortricyclen <u>101</u> |
| 17,2 Min.      | unbekannt (vergl. 6.4.6.1.2..)                 |

AGC der Rohlösung: siehe Kap. 6.4.6.1.2.. Die farblose Flüssigkeit 101 wurde zur Reinigung von Säulenmaterial einmal im Hochvakuum destilliert. 17 ist in Kap. 6.4.2.2. beschrieben.

$^1\text{H-NMR}$ : 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )

| $\delta$ | Integral | Form | Kopplung (Hz) | Zuordnung                             |
|----------|----------|------|---------------|---------------------------------------|
| 0,02     | 18       | s    | -             | 1,2-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| 1,00     | 1        | t    | 1,25          | 6-H                                   |
| 1,08     | 2        | dd   | 10,3/1,5      | 3',7'-H                               |
| 1,12     | 2        | dd   | 10,3/1,5      | 3,7-H                                 |
| 1,15     | 2        | t    | 1,5           | 5-H                                   |
| 1,93     | 1        | sept | 1,5           | 4-H                                   |

Abb. 6.4.6.2.a:  $^1\text{H-NMR}$ , 400 MHz, ( $\text{CDCl}_3$ )



<sup>1</sup>H-NMR: 400 MHz (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)

| δ    | Integral | Form | Kopplung (Hz) | Zuordnung                             |
|------|----------|------|---------------|---------------------------------------|
| 0,03 | 18       | s    | -             | 1,2-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| 0,91 | 1        | t    | 1,25          | 6-H                                   |
| 0,99 | 2        | dd   | 10,3/1,5      | 3',7'-H                               |
| 1,06 | 2        | dd   | 10,3/1,5      | 3,7-H                                 |
| 1,07 | 2        | t    |               | 5-H                                   |
| 1,80 | 1        | sept | 1,5           | 4-H                                   |

COSY 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)

| δ    | sichtbare Kopplung mit | Zuordnung                             |
|------|------------------------|---------------------------------------|
| 0,02 | -                      | 1,2-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| 1,00 | 5-H                    | 6-H                                   |
| 1,08 | 3,7-H, 4-H, 5-H        | 3',7'-H                               |
| 1,12 | 3',7'-H, 4-H           | 3,7-H                                 |
| 1,15 | 4-H, 3',7'-H (W)       | 5-H                                   |
| 1,93 | 5-H, 3,3',7,7'-H       | 4-H                                   |

In 101 ist die W-Kopplung des 5-H mit den 3',7'-H's in CDCl<sub>3</sub> wenig ausgeprägt und im COSY schlecht erkennbar. Im Methanol-D<sub>4</sub>-Spektrum des deuterierten 101-D (vergl. 6.4.6.3.) beobachtet man, daß die 3',7'-Wasserstoffe deutlich stärker aufgespalten sind als ihre geminalen Partner. Die W-Kopplung zum 5-H ist ausgeprägter.

Die Methylenbrückenprotonen erfahren durch Silicium eine Hochfeldverschiebung, die um so ausgeprägter ist, je größer die räumliche Nähe zum Silicium ist. So zeigt Nortricyclen 15 für diese Protonen eine Verschiebung von 1,20 ppm (6.4.2.2.). Bei dem monosilylierten 17 erscheinen die von der Silylgruppe entferntesten Wasserstoffe (3',5'-H) bei 1,19 ppm, die zweitweitesten (3,5-H) bei 1,13 ppm und die nächsten (7-H) bei 1,04 ppm (6.4.2.2.). Beim Tricyclus 101 erfahren die 3,5,7-H's einen doppelten Si-Einfluß, wodurch die entferntesten Protonen (5-H) bei 1,15 ppm, die zweitnächsten (3,7-H) bei 1,12 ppm und nächsten (3',7'-H) bei 1,08 ppm erscheinen.

$^{13}\text{C}$ -NMR: 100,6 MHz ( $\text{CDCl}_3$ ), breitbandentkoppelt

| $\delta$ | Zuordnung                             |                                                                                                                                                                          |
|----------|---------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| -0,20    | 1,2-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | Die Zuordnung der $^{13}\text{C}$ -Signale zu den entsprechenden C-Atomen erfolgte durch Aufnahme und Auswertung eines zweidimensionalen C-H-NMR-Korrelations-spektrums. |
| 12,50    | C-1, C-2                              |                                                                                                                                                                          |
| 20,89    | C-6                                   |                                                                                                                                                                          |
| 29,59    | C-4                                   |                                                                                                                                                                          |
| 34,38    | C-5                                   |                                                                                                                                                                          |
| 37,81    | C-3, C-7                              |                                                                                                                                                                          |

IR: Film, ( $\text{cm}^{-1}$ )

3050, 2990, 2980, 2950, 2920, 2880, 1290, 1280, 1275, 1270, 1260, 1250, 1243, 1180, 1160, 1155-1065 br., 1057, 1050-980 br., 960, 950, 945, 940, 913, 900, 883, 875-835 br., 830, 825-780 br., 765, 760, 755, 750, 695.

Elementaranalyse:

Bruttoformel:  $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{Si}_2$  Molmasse: 238,52 g/mol

berechnet: 65,48% C; 10,99% H

gefunden: 65,54% C; 11,02% H

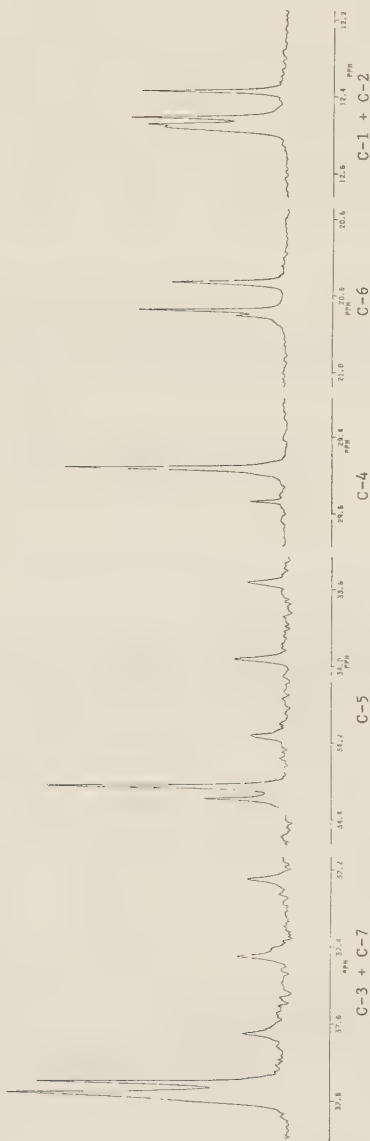
#### 6.4.6.3. Präparative Solvolyse des 6,6-Bis(trimethylsilyl)-exo-3-deuterobicyclo[2.2.1]heptan-exo-2-yl-4-nitrobenzoats 36-D zur Bestimmung der D-Verteilung.

Durchführung: analog der Vorschrift von 6.4.2.2..

Isolierung der Produkte: analog der Vorschrift von 6.4.6.2..

---

Seite 188: Abb. 6.4.6.3.a.: 1,2-Bis(trimethylsilyl)-deuterio-nortricyclen 101-D,  $^{13}\text{C}$ -NMR, inverse gated, 100,6 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )

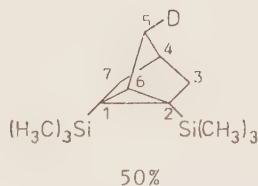
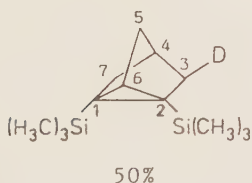


S011F02.001  
 AU PROG:  
 INVTGT:AU  
 DATE 5-2-88  
 TIME 7:16  
 SF 100.626  
 ST 74.0  
 01 -4228.210  
 SI 65536  
 ID 65536  
 SW 4098.361  
 HZ/PT .125  
 PW 7.5  
 RD 7.995  
 RC 400  
 NS 536  
 TE 298  
 FW 5200  
 02 6047.000  
 DP 17H DG  
 LB 1.000  
 CV 38.00  
 CY 0.0  
 F1 39.271P  
 F2 -1.456P  
 HZ/CM 107.848  
 PPM/CM 1.072  
 SR -6123.73

Spektren, deuteriertes 1,2-Bis(trimethylsilyl)tricyclo-  
[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]heptan 101-D:

<sup>13</sup>C-NMR: 100,6 MHz (CDCl<sub>3</sub>), inverse gated - 2 Min. Wartezeit  
nach jedem Scan

| δ        | Integral           | Form  | Kopplung (Hz)                        | Zuordnung                             |
|----------|--------------------|-------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| -0,21    |                    | s     |                                      | 1,2-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| 12,39    |                    | s     |                                      | C-1, C-2                              |
| 12,46-48 |                    | 3*s   |                                      | C-1, C-2                              |
| 20,77    |                    | s     |                                      | C-6                                   |
| 20,84+85 |                    | 2*s   |                                      | C-6                                   |
| 29,48    |                    | s     |                                      | C-4                                   |
| 29,57    |                    | s     |                                      | C-4                                   |
| 33,98    | 0,50 <sup>*)</sup> | t     | <sup>2</sup> J <sub>C-D</sub> : 20,2 | C-5                                   |
| 34,32    |                    | s     |                                      | C-5                                   |
| 34,35    |                    | s     |                                      | C-5                                   |
| 37,43    | 0,50               | t     | <sup>2</sup> J <sub>C-D</sub> : 20,2 | C-3, C-7                              |
| 37,76    |                    | s     |                                      | C-3, C-7                              |
| 37,79    |                    | s, br |                                      | C-3, C-7                              |



\*) Die Signale wurden 4 mal integriert. Aus den Flächenverhältnissen der Triplets wurde die prozentuale D-Verteilung errechnet.

| Messung Nr. | rel. D-Anteil an |       |
|-------------|------------------|-------|
|             | C-3(C-7)         | C-5   |
| 1.          | 49,9%            | 50,1% |
| 2.          | 48,6%            | 51,4% |
| 3.          | 55,0%            | 45,0% |
| 4.          | 46,3%            | 53,7% |
| Mittel      | 50±4%            | 50±4% |

Auswertung des  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrums:

Die C-D Tripletts zeigen, daß Deuterium nur auf die Positionen 5 und die äquivalente C-Atomen 3 und 7 verteilt ist. Zu je 50% ist es an C-5 und an C-3 und/oder C-7 lokalisiert.

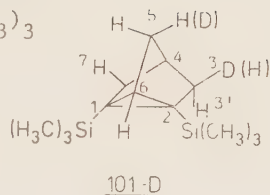
Ein Deuteriumsubstituent erzeugt für jedes nicht enantiotope C-Atom ein im Vergleich zur  $^1\text{H}$ -Verbindung 101 hochfeldverschobenes Signal (siehe Abb. 6.4.6.3.a.). Diese Isotopenverschiebung pflanzt sich im Molekül über mehrere Bindungen fort, wobei die Stärke des Effektes mit zunehmendem Abstand zum Deuterium abnimmt. Die Größe der Verschiebung beträgt im Falle direkter D-Substitution ca. 0,37 ppm, über 2 Bindungen ca. 0,09 ppm und über 3 Bindungen immerhin noch etwa 0,03 ppm relativ zum undeuterierten 101. Für die 1:1-Mischung der Tricyclen 101-D sind folgende mit  $^x\text{J}$  abgekürzte Signale theoretisch möglich: ( $^x\text{J}$  gibt die Zahl der Bindungen zwischen C-Atom und D-Substituent an, J und J' bezeichnen unterschiedliche geometrische Anordnungen.)

| C-1/2              | C-3/7              | C-4             | C-5            | C-6            | $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ |
|--------------------|--------------------|-----------------|----------------|----------------|----------------------------|
| $2_{\text{J}}$     | $1_{\text{J}}$     | $2_{\text{J}}$  | $1_{\text{J}}$ | $2_{\text{J}}$ | $4_{\text{J}}$             |
| $3_{\text{J}}$     | $3_{\text{J}}$     | $2_{\text{J}'}$ | $3_{\text{J}}$ | $3_{\text{J}}$ | $5_{\text{J}}$             |
| $2*^3_{\text{J}'}$ | $2*^3_{\text{J}'}$ |                 |                |                | $2*^5_{\text{J}'}$         |
| 3                  | 3                  | 2               | 2              | 2              | 3 mögliche Signale         |

Die  $^4_{\text{J}}$  und  $^5_{\text{J}}$ -Signale in 101-D führen im Vergleich zu 101 zu keiner im 100 MHz Spektrum auflösbaren Isotopenverschiebung und erscheinen als ein Singulett. Die beiden möglichen Singuletts des C-4 fallen aufgrund von ähnlichen chemischen Umgebungen sehr dicht zusammen und liegen bei 29,48 ppm. Der C-4-Peak bei 29,57 ppm gehört nicht zu 101-D, sondern zur undeuterierten Verbindung 101. Der Quotient der beiden C-4-Integrale gibt somit den Deuterierungsgrad an, welcher 86% beträgt. Da das eingesetzte p-Nitrobenzoat 36-D den gleichen Deuterierungsgrad wie der Alkohol 64-D haben wird (93%), läuft die Solvolyse ohne signifikanten Verlust von Deuterium ab.

$^1\text{H-NMR}$ : 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ ), 101-D

| $\delta$ | Integral | errechneter<br>D-Anteil | Zuordnung                             |
|----------|----------|-------------------------|---------------------------------------|
| 0,02     | 18,0     | 0%                      | 1,2-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| 0,99     | 1,0      | 0%                      | 6-H                                   |
| 1,06     | 2,0      | 0%                      | 3',7'-H                               |
| 1,11     | (2,1)    | 49,2%*)                 | 3,7-H                                 |
| 1,14     | (1,1)    |                         | 5-H                                   |
| 1,93     | 1,0      | 0%                      | 4-H                                   |



Das Triplet des 5-H bei 1,144 ppm weist ein Integral von 1,12 auf, während das benachbarte Dublett bei 1,112 ppm 2,09 Wasserstoffen entspricht. (Abb. 6.4.6.3.b). Da die Signalformen sich im Vergleich zum Spektrum des undeuterten 101 nicht wesentlich verändert haben (Abb. 6.4.6.3.e.), könnte man irrtümlich annehmen, daß Deuterium vollständig an C-5 lokalisiert ist. Der durch das geminale Deuterium hochfeldverschobene Signalteil des 5-H aus 101-5-D überlagert sich zufällig mit dem bei tiefem Feld liegenden Dubletteil des 3,7-H. Dadurch ergibt die Integration des 3,7-H-Dubletts einen zu hohen und die des 5-H-Tripletts einen zu niedrigen Wert. Eine partielle Auflösung des 5-H aus 101-5-D und der 3,7-Protonen gelang in Methanol-D<sub>4</sub> (siehe Abb. 6.4.6.3.c.).

Die 3',7'-Wasserstoffe bei 1,06 ppm sind vom Isotopenverschiebungseffekt gleichfalls betroffen, obwohl daraus keine falsche Integration resultiert. Das in 101-3-D zu hohem Feld verschobene Multiplett des 3',7'-H fällt mit dem bei hohem Feld liegenden Dubletteil des 101-5-D zusammen, so daß es "unsichtbar" wird. Das 600 MHz Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) ermöglicht die Antrennung dieser Überlagerung (siehe Abb. 6.4.6.3.d.).

\*) Der Deuteriumanteil in 3,7-Position ist nach dem gleichen Verfahren wie auf S. 172 beschrieben errechnet worden ( $g=0,86$ ;  $z=2$ ):

|                                                                                                 | <u>101</u>     | <u>101-D</u>   |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|----------------|
| Integral des Tieffeldsignalteils                                                                | $t_H = 1,1083$ | $t_D = 0,7085$ |
| des 3',7'-Position:                                                                             | $h_H = 0,4013$ | $h_D = 0,5156$ |
| $\% \text{ 3,7-D} = (h_D - t_D \cdot h_H / t_H) / (t_D + h_D) \cdot z / g \cdot 100\% = 49,2\%$ |                |                |

Ergebnis der D-Verteilung: Deuterium ist zu 50% in 5- und zu 50% in 3,7-Position lokalisiert.

Abb. 6.4.6.3.b.: 101-D,  $^1\text{H}$ -NMR, 0,95-1,18 ppm, 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$

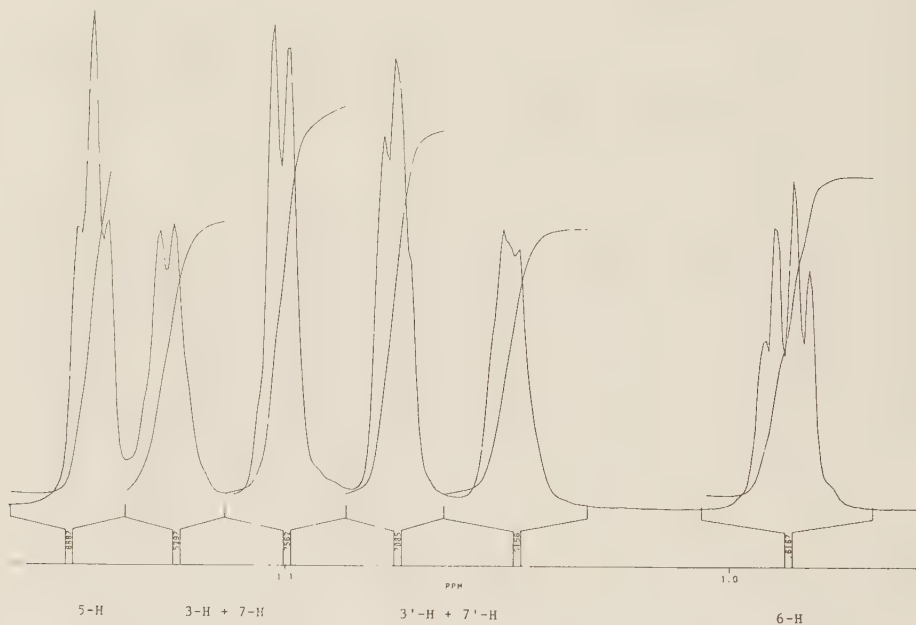


Abb. 6.4.6.3.c.: 101-D,  $^1\text{H}$ -NMR, 1,00-1,20 ppm, 400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$



Abb. 6.4.6.3.d.: 101-D,  $^1\text{H-NMR}$ , 0,97-1,17 ppm, 600 MHz,  $\text{CDCl}_3$

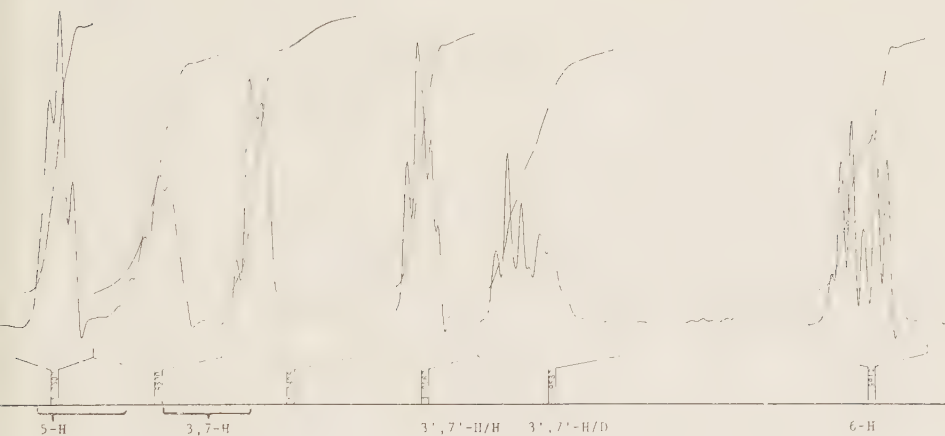
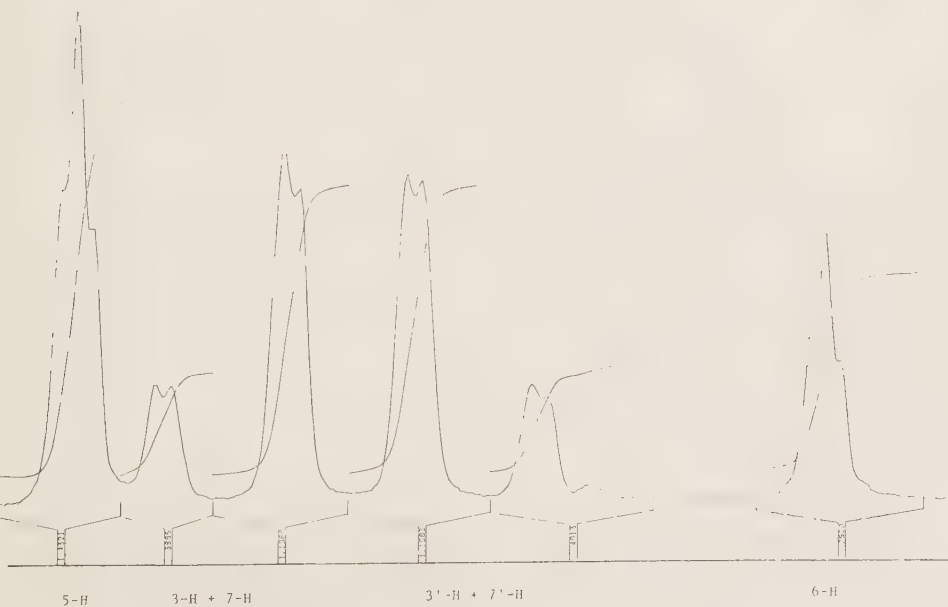


Abb. 6.4.6.3.e.: 101,  $^1\text{H-NMR}$ , 0,95-1,18 ppm, 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$

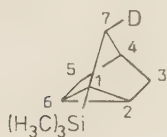


Spektren, deuteriertes Trimethylsilyltricyclo[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]heptan 17-D

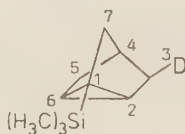
<sup>1</sup>H-NMR: 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)

| δ     | Integral | errechneter<br>D-Anteil | Zuordnung                          |
|-------|----------|-------------------------|------------------------------------|
| -0,05 | 9,00     | 0%                      | -Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| 0,94  | 2,00     | 0%                      | 2,6-H                              |
| 1,04  | 1,78     | 24%                     | 7-H                                |
| 1,13  | 1,78     | 24%                     | 3,5-H                              |
| 1,19  | 1,53     | 52%                     | 3',5'-H                            |
| 1,93  | 1,00     | 0%                      | 4-H                                |

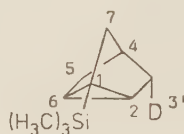
Deuterierungsgrad: 90%



24%

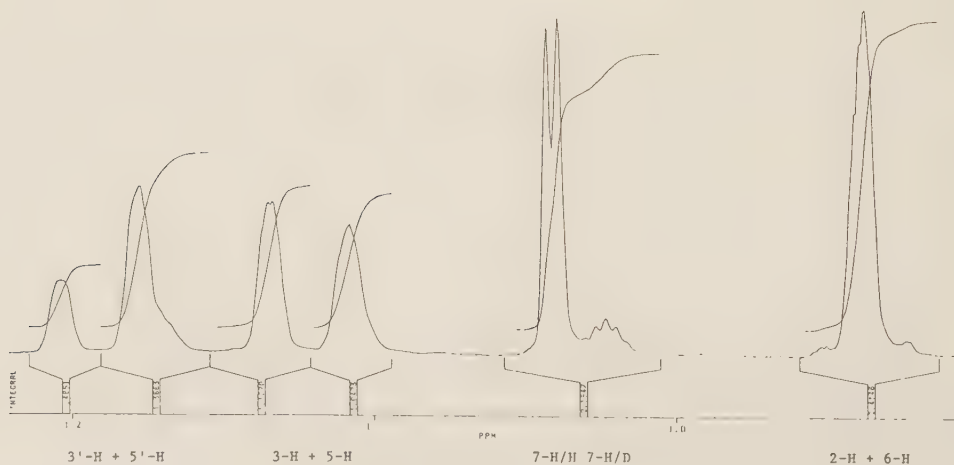


24%



52%

Abb. 6.4.6.3.f.: 17-D, <sup>1</sup>H-NMR, 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>



$^{13}\text{C}$ -NMR: 100,6 MHz ( $\text{CDCl}_3$ ), breitbandentkoppelt

| $\delta$ | Integral | Form | Kopplung (Hz)             | Zuordnung                          |
|----------|----------|------|---------------------------|------------------------------------|
| -2,17    |          | s    |                           | -Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| 6,49     |          | s    |                           | C-1                                |
| 14,70    |          | s    |                           | C-2, C-6                           |
| 14,78    |          | s    |                           | C-2, C-6                           |
| 30,05    |          | s    |                           | C-4                                |
| 30,16    |          | s    |                           | C-4                                |
| 33,18    | 0,76     | t    | $^2J_{\text{C-D}}$ : 20,4 | C-3, C-5                           |
| 33,52    |          | s    |                           | C-3, C-5                           |
| 34,46    | 0,24     | t    | $^2J_{\text{C-D}}$ : 20,4 | C-7                                |
| 34,83    |          | s    |                           | C-7                                |

Auswertung des  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrums:

Die C-D Triplets zeigen, daß Deuterium nur auf die Positionen 7 und die äquivalenten C-Atome 3 und 5 verteilt ist. Zu 24% ist es an C-7 und zu 76% an C-3 und/oder C-5 lokalisiert. Der Peak bei 30,16 ppm zeigt, daß geringe Mengen des Esters 36 undeutert waren und so undeutertes 17 lieferten.

Ergebnis der D-Verteilung: Deuterium ist zu 24% in 7-, zu 24% in 3,5-, und zu 52% in 3',5'-Position lokalisiert.

#### 6.4.7.1. Solvolyse des 6,6-Bis(trimethylsilyl)bicyclo- [2.2.1]heptan-endo-2-yl-4-brombenzolsulfonats 37.

Einwaagen der Ansätze:

| Probe | <u>37</u><br>mg / $\mu\text{mol}$ | Lutidin<br>mg / $\mu\text{mol}$ | TFE<br>ml | n( <u>37</u> )/n(Lutidin) |
|-------|-----------------------------------|---------------------------------|-----------|---------------------------|
| 1.    | 5,46/11,48                        | 2,44/22,77                      | 1,20      | 1,98                      |
| 2.    | 4,56/ 9,59                        | 2,08/19,41                      | 1,00      | 2,02                      |
| 3.    | 7,34/15,44                        | 3,43/32,01                      | 1,60      | 2,07                      |

Durchführung und Aufarbeitung: siehe allgemeine Arbeitsvorschrift 6.4.1.. Reaktionszeit: 15 Stunden. Die Proben enthielten 9,6-9,7 mmol/ml des Brosylats 37 in TFE. Bei der

Aufarbeitung wurde den Proben 1. und 3. 0,50 ml einer Standardlösung mit 1,30 mg/ml Dodekan in TFE zugesetzt. In der folgenden Tabelle sind alle angegebenen relativen Ausbeuten korrigiert. Die absoluten Ausbeuten wurden gegen Dodekan ermittelt.

Solvolyse von 37 in 2,2,2-Trifluorethanol. Säule: 18 m OV 1, 120°C, N<sub>2</sub>-Trägergas.

| Probe  | Zahl der Messungen |  <u>15</u><br>(2,3 Min.) |  <u>16</u><br>(2,3 Min.) |  <u>107</u><br>(4,8 Min.) | Ausbeute |
|--------|--------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| 1.     | 6                  | Gew.-% 0,3 ± 0,0<br>Mol.-% 0,5 ± 0,0                                                                      | 2,7 ± 0,1<br>4,6 ± 0,2                                                                                    | 97,1 ± 0,1<br>94,8 ± 0,1                                                                                   | 79 ± 2   |
| 2.     | 6                  | Gew.-% 0,2 ± 0,0<br>Mol.-% 0,3 ± 0,0                                                                      | 3,8 ± 0,1<br>6,5 ± 0,2                                                                                    | 96,0 ± 0,1<br>93,2 ± 0,1                                                                                   |          |
| 3.     | 4                  | Gew.-% 0,4 ± 0,1<br>Mol.-% 0,7 ± 0,2                                                                      | 0,8 ± 0,1<br>1,3 ± 0,2                                                                                    | 98,8 ± 0,1<br>98,0 ± 0,1                                                                                   | 82 ± 1   |
| 1 - 3. | 16                 | Gew.-% 0,3 ± 0,1<br>Mol.-% 0,5 ± 0,2                                                                      | 2,4 ± 1,5<br>4,2 ± 2,6                                                                                    | 97,3 ± 1,4<br>95,3 ± 1,4                                                                                   | 81 ± 2   |

Si = Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

Desweiteren wurde Me<sub>3</sub>SiOCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> nachgewiesen.

#### 6.4.7.2. Präparative Solvolyse des 6,6-Bis(trimethylsilyl)-bicyclo[2.2.1]heptan-endo-2-yl-4-brombenzolsulfonats 37 zur Charakterisierung von 3-Trimethylsilylbicyclo[3.1.1]hepten 107.

Ansatz: 50 mg (105,1 µmol) 37  
23 mg (214,7 µmol) 2,6-Dimethylpyridin (2,0 Äquiv.)  
5 ml 2,2,2-Trifluorethanol

Durchführung: analog der Vorschrift von 6.4.1..

Aufarbeitung: analog der Vorschrift von 6.4.2.2..

PGC: 2 m OV 101 (135°C; Helium, 120 ml/Min.) t<sub>R</sub>: 7,8 Min..

107 wurde zur Reinigung von Säulenmaterial einmal im Hochvakuum destilliert.

Ausbeute: 12 mg (69%); farblose Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ : 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )

| $\delta$ | Integral | Form | Kopplung (Hz) | Zuordnung                   |
|----------|----------|------|---------------|-----------------------------|
| 0,05     | 9        | s    | -             | $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ |
| 1,32     | 2        | AA'  | 8,1/7,8/0,2   | 6n, 7n                      |
| 2,11     | 2        | XX'  | 8,1/4*5,5/0,7 | 6x, 7x                      |
| 2,41     | 2        | dd   | 2,9/2,0       | 4-H                         |
| 2,47     | 1        | dq   | 6,2/5,5       | 1-H                         |
| 2,64     | 1        | qt   | 5,5/2,9       | 5-H                         |
| 6,61     | 1        | ddt  | 6,2/2,0/0,7   | 2-H                         |

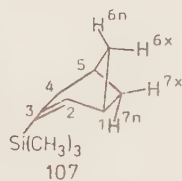
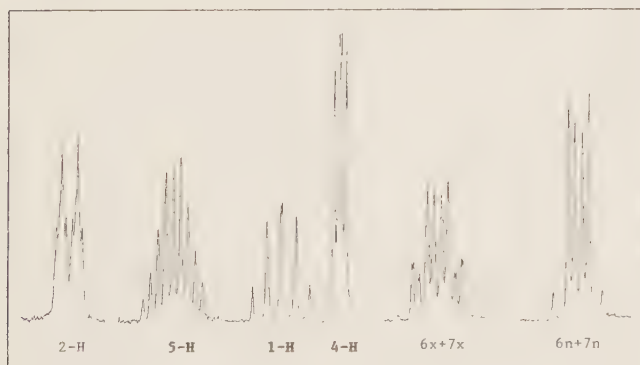
  

|           |     |     |            |     |            |     |            |
|-----------|-----|-----|------------|-----|------------|-----|------------|
| $J_{x-y}$ | 1-2 | 1-5 | 1-6x, 1-7x | 2-4 | 2-7x, 2-6x | 4-5 | 5-6x, 5-7x |
| Hz        | 6,2 | 5,5 | 5,5        | 2,0 | 0,7        | 2,9 | 5,5        |

|           |              |       |       |
|-----------|--------------|-------|-------|
| $J_{x-y}$ | 6x-6n, 7x-7n | 6n-7n | 6n-7x |
| Hz        | 8,1          | 7,8   | 0,2   |

Abb. 6.4.7.2.:  $^1\text{H-NMR}$ , gespreizte Signale, 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )



IR:  $\text{CCl}_4$ , ( $\text{cm}^{-1}$ )

2995, 2945, 2920, 2890, 2870, 2860, 2845, 2810, 1590, 1283, 1255, 1243, 1215, 1180, 1108, 1102, 997, 914, 867, 845, 836, 832, 820, 680.

Elementaranalyse:

Bruttoformel:  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Si}$

Molmasse: 166,34 g/mol

berechnet: 72,21% C; 10,91% H

gefunden: 72,71% C; 10,96% H

6.4.8.1.1. Solvolyse des 5,5-Bis(trimethylsilyl)bicyclo-  
[2.2.1]heptan-exo-2-yl-4-brombenzolsulfonats 38  
in 2,2,2-Trifluorethanol.

Einwaagen der Ansätze:

| Probe | $\frac{38}{\text{mg} / \mu\text{mol}}$ | Lutidin<br>mg / $\mu\text{mol}$ | TFE<br>ml | $n(38)/n(\text{Lutidin})$ |
|-------|----------------------------------------|---------------------------------|-----------|---------------------------|
| 1.    | 16,79/35,31                            | 7,90/73,73                      | 3,52      | 2,09                      |
| 2.    | 10,24/21,54                            | 4,32/40,32                      | 2,15      | 1,87                      |
| 3.    | 9,00/18,93                             | 3,86/36,02                      | 1,89      | 1,90                      |
| 4.    | 6,90/14,51                             | 3,10/28,93                      | 1,45      | 1,99                      |
| 5.    | 7,98/16,78                             | 3,95/36,86                      | 1,67      | 2,20                      |
| 6.    | 10,52/22,12                            | 4,71/43,96                      | 2,21      | 1,99                      |

Durchführung und Aufarbeitung: siehe allgemeine Arbeitsvorschrift 6.4.1.. Alle Proben enthielten 10,0 mmol/l des Bromsylats 38 in TFE. Bei der Aufarbeitung wurde jeder Probe 1,00 ml einer Standardlösung mit 1,03 mg/ml Tetradekan in TFE zugesetzt. In der folgenden Tabelle sind alle angegebenen relativen Ausbeuten korrigiert. Die absoluten Ausbeuten wurden gegen Tetradekan ermittelt.

Solvolyse von 38 in 2,2,2-Trifluorethanol. Skule: 18 m OV 1, 160°C, N<sub>2</sub>-Trägargas.

| Probe  | Zahl der Messungen  |  | $\frac{112}{(2,6 \text{ Min.})}$ |  | $\frac{111}{(14,0 \text{ Min.})}$ | Ausbeute   |
|--------|---------------------|------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|------------|
| 1.     | 8 Gew.-%<br>Mol.-%  | 66,4 ± 1,5<br>80,1 ± 1,8                                                           |                                  | 33,6 ± 1,5<br>19,9 ± 0,9                                                           |                                   |            |
| 2.     | 5 Gew.-%<br>Mol.-%  | 67,6 ± 1,5<br>81,0 ± 1,8                                                           |                                  | 32,4 ± 1,5<br>19,0 ± 0,9                                                           |                                   | 92,1 ± 5,4 |
| 3.     | 4 Gew.-%<br>Mol.-%  | 69,7 ± 2,7<br>82,5 ± 3,2                                                           |                                  | 30,3 ± 2,7<br>17,5 ± 1,6                                                           |                                   |            |
| 4.     | 4 Gew.-%<br>Mol.-%  | 69,4 ± 0,9<br>82,2 ± 1,1                                                           |                                  | 30,6 ± 0,9<br>17,8 ± 0,5                                                           |                                   | 87,1 ± 2,5 |
| 5.     | 4 Gew.-%<br>Mol.-%  | 70,4 ± 1,2<br>82,9 ± 1,4                                                           |                                  | 29,6 ± 1,2<br>17,1 ± 0,7                                                           |                                   |            |
| 6.     | 6 Gew.-%<br>Mol.-%  | 70,2 ± 1,9<br>82,8 ± 2,2                                                           |                                  | 29,8 ± 1,9<br>17,2 ± 1,1                                                           |                                   | 92,1 ± 1,5 |
| 1 - 6. | 31 Gew.-%<br>Mol.-% | 69 ± 2<br>82 ± 2                                                                   |                                  | 31 ± 2<br>18 ± 1                                                                   |                                   | 90 ± 3     |

$\text{Si} = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$

Desweiteren wurde  $\text{Me}_3\text{SiOCH}_2\text{CF}_3$  nachgewiesen.

6.4.8.1.2. Solvolyse des 5,5-Bis(trimethylsilyl)bicyclo-[2.2.1]heptan-exo-2-yl-4-brombenzolsulfonats 38 in 70%-Dioxan.

Einwaagen der Ansätze:

| Probe | <u>38</u><br>mg / $\mu$ mol | Lutidin<br>mg / $\mu$ mol | 70%-Dioxan n( <u>38</u> )/n(Lutidin)<br>ml |      |
|-------|-----------------------------|---------------------------|--------------------------------------------|------|
| 1.    | 9,12/ 19,18                 | 4,14/ 38,64               | 1,91                                       | 2,01 |
| 2.    | 18,00/ 37,85                | 7,92/ 73,92               | 3,80                                       | 1,95 |
| 3.    | 11,72/ 24,65                | 4,95/ 46,20               | 2,45                                       | 1,87 |
| 4.    | 61,1 /128,5                 | 29,1 /271,6               | 7,5                                        | 2,11 |
| 5.    | 54,7 /115,0                 | 27,7 /258,5               | 7,7                                        | 2,25 |
| 6.    | 67,0 /140,9                 | 30,4 /283,7               | 7,7                                        | 2,01 |
| 7.    | 68,6 /144,2                 | 29,0 /270,6               | 7,8                                        | 1,88 |

Die Proben 1.-3. enthielten 10,0 mmol/l, die Proben 4.-7. 15-18 mmol/l des Brosylats 38 in 70%-Gew.-Dioxan/Wasser.

Durchführung: Das Brosylat 38 und 2,6-Dimethylpyridin wurden in 7 cm langen Glasampullen ( $\emptyset$  1 cm), in denen sich ein Magnetrührfisch befand, in 70%-Dioxan (70 Gew.-% Dioxan und 30 Gew.% Wasser) gelöst und abgeschmolzen. Die Proben 1.-3. wurden 16 Stunden bei 75°C, die Proben 4.-7. 50 Stunden bei 22°C gerührt.

Aufarbeitung: Die Proben 1.-3. wurden mit 1,00 ml einer Standardlösung (1,03 mg/ml Tetradekan in Trifluorethanol), Ether und Kochsalz versetzt, durchmischt und die Phasen getrennt. Die organische Phase wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und gaschromatographisch untersucht. Alle in der Tabelle angegebenen relativen Ausbeuten sind korrigiert. Absolute Ausbeuten wurden gegen Tetradekan ermittelt.

Solvolyse von 38 in 70%:30%-Dioxan/Wasser.

- a) 75°C, Säule: 18 m OV 1, 160°C, N<sub>2</sub>-Trärgas (t<sub>R</sub>(112): 2,6 Min.; t<sub>R</sub>(63): 18,9 Min.)  
 b) 22°C, Säule: 5m OV 1, 140°C, N<sub>2</sub>-Trärgas (t<sub>R</sub>(112): 0,7 Min.; t<sub>R</sub>(63): 7,8 Min.)

| Probe  | Zahl der Messungen |        |  <u>112</u> |  <u>63</u> | Ausbeute |
|--------|--------------------|--------|----------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| 1.     | 4                  | Gew.-% | 55,8 ± 3,1                                                                                   | 44,2 ± 3,1                                                                                  |          |
|        |                    | Mol.-% | 66,1 ± 3,7                                                                                   | 33,9 ± 2,4                                                                                  | 96 ± 4   |
| 2.     | 4                  | Gew.-% | 52,2 ± 2,8                                                                                   | 47,8 ± 2,8                                                                                  |          |
|        |                    | Mol.-% | 62,7 ± 3,4                                                                                   | 37,3 ± 2,2                                                                                  | 97 ± 3   |
| 3.     | 4                  | Gew.-% | 50,7 ± 3,7                                                                                   | 49,3 ± 3,7                                                                                  |          |
|        |                    | Mol.-% | 61,3 ± 4,5                                                                                   | 38,7 ± 2,9                                                                                  |          |
| 1 - 3. | 12                 | Gew.-% | 53 ± 2                                                                                       | 47 ± 2                                                                                      |          |
|        |                    | Mol.-% | 63 ± 2                                                                                       | 37 ± 2                                                                                      | 96 ± 4   |
| 4.     | 1                  | Gew.-% | 38                                                                                           | 62                                                                                          |          |
|        |                    | Mol.-% | 49                                                                                           | 51                                                                                          |          |
| 5.     | 1                  | Gew.-% | 33                                                                                           | 67                                                                                          |          |
|        |                    | Mol.-% | 43                                                                                           | 57                                                                                          |          |
| 6.     | 2                  | Gew.-% | 44 ± 4                                                                                       | 56 ± 4                                                                                      |          |
|        |                    | Mol.-% | 55 ± 5                                                                                       | 45 ± 3                                                                                      |          |
| 7.     | 1                  | Gew.-% | 40                                                                                           | 60                                                                                          |          |
|        |                    | Mol.-% | 51                                                                                           | 49                                                                                          |          |
| 4 - 7. | 5                  | Gew.-% | 40 ± 5                                                                                       | 60 ± 5                                                                                      |          |
|        |                    | Mol.-% | 50 ± 6                                                                                       | 50 ± 3                                                                                      |          |

Si = Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

6.4.8.2. Präparative Solvolyse des 5,5-Bis(trimethylsilyl)-bicyclo[2.2.1]heptan-exo-2-yl-4-brombenzolsulfonats 38 zur Charakterisierung von 5,5-Bis(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]heptan-exo-2-yl-2',2',2'-trifluorethylether 111 und 2-Trimethylsilylbicyclo[2.2.1]hepten 112. <sup>16,63)</sup>

Ansatz: 500 mg (1,05 mmol) 38  
 225 mg (2,10 mmol) 2,6-Dimethylpyridin  
 5 ml 2,2,2-Trifluorethanol

Durchführung: analog der Vorschrift von 6.4.1.. Reaktionszeit: 22 Stunden.

Aufarbeitung: analog der Vorschrift von 6.4.2.2.. Die Probe wurde vor der PGC-Trennung nicht kurzwegdestilliert, da der Siedepunkt des Ethers 111 ziemlich hoch lag und seine Zer-

setzung befürchtet wurde.

PGC (2 m OV 101, 185°C; Helium, 120 ml/Min.):

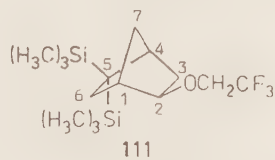
| $t_R$     | Substanz   |
|-----------|------------|
| 2,25 Min. | <u>112</u> |
| 23 Min.   | <u>111</u> |

Das GC-isolierte 112 wurde zur Reinigung von Säulenmaterial einmal im Hochvakuum destilliert.

Die folgenden Angaben beziehen sich auf 111:

$^1\text{H-NMR}$ : 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )

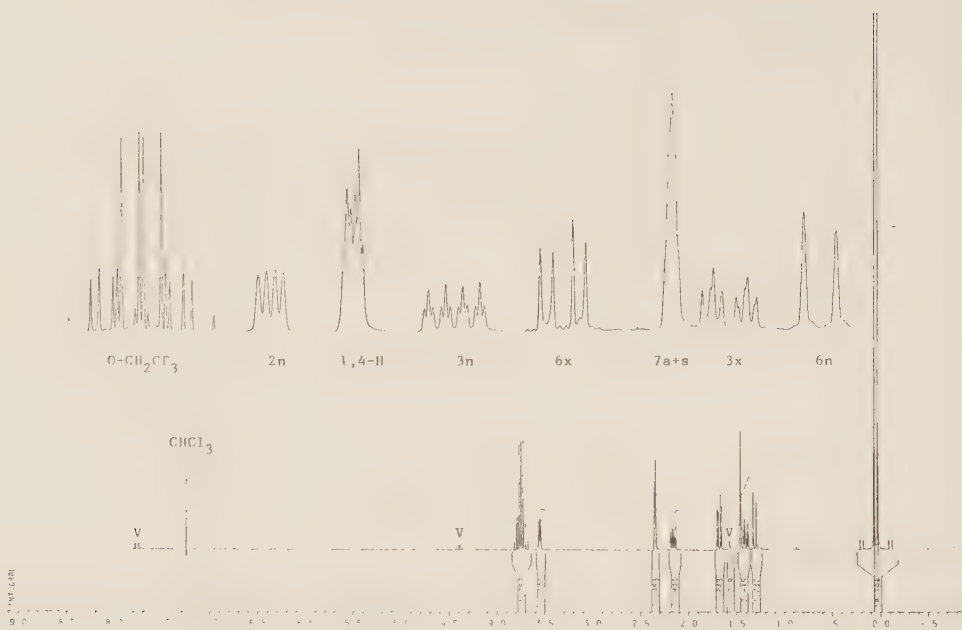
| $\delta$ | Integral | Form  | Kopplung (Hz) | Zuordnung                         |
|----------|----------|-------|---------------|-----------------------------------|
| 0,03     | 9        | s     | -             | $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$       |
| 0,07     | 9        | s     | -             | $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$       |
| 1,31     | 1        | d, br | 13,0          | endo-6                            |
| 1,40     | 1        | ddd   | 13,5/4,4/3,5  | exo-3                             |
| 1,47     | 2        | k     |               | syn+anti-7                        |
| 1,68     | 1        | dd    | 13,0/5,0      | exo-6                             |
| 2,16     | 1        | ddt   | 13,5/6,8/1,7  | endo-3                            |
| 2,37     | 2        | k     |               | 1,4-H                             |
| 3,55     | 1        | dd    | 6,8/3,3       | endo-2                            |
| 3,73     | 1        | dq    | 12,0/8,7      | $\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$ |
| 3,77     | 1        | dq    | 12,0/8,7      | $\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$ |



$^{19}\text{F-NMR}$ : 75,4 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )

| $\delta$ | Integral | Form | Kopplung (Hz) | Zuordnung                         |
|----------|----------|------|---------------|-----------------------------------|
| -75,4    | 3        | t    | 8,41          | $\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$ |

Abb. 6.4.8.2.: 111,  $^1\text{H-NMR}$ , 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$



IR: Film, ( $\text{cm}^{-1}$ )

3010, 2980, 2970, 2960, 2940, 2900, 2855, 1455, 1425 br.,  
1405 br., 1360 br., 1325, 1300, 1285, 1275, 1260, 1250,  
1210, 1175, 1155 br., 1115 br., 1060, 1050, 1043, 1030,  
1020, 1010, 965, 950, 925, 920, 917, 910, 905, 895, 880,  
860, 837 br., 775, 753, 733, 680, 668, 662, 635.

Elementaranalyse:

Bruttoformel:  $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{F}_3\text{OSi}_2$

Molmasse: 338,57 g/mol

berechnet: 53,21% C; 8,63% H

gefunden: 50,92% C; 8,65% H (1. Analyse)

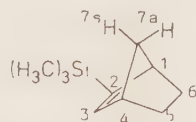
gefunden: 50,47% C; 8,15% H (2. Analyse)

Die folgenden Angaben beziehen sich auf 112:

$^1\text{H-NMR}$ : 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )

| $\delta$ | Integral | Form        | Kopplung (Hz) | Zuordnung                   |
|----------|----------|-------------|---------------|-----------------------------|
| 0,03     | 9        | s           | -             | $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ |
| 0,80     | 1        | m } AB-Teil | 9,0           | endo-6                      |
| 0,92     | 1        | m } AB-Teil | 9,0           | endo-5                      |
| 1,08     | 1        | dt          | 8,0/1,5       | anti-7                      |
| 1,24     | 1        | dquin       | 8,0/2,0       | syn-7                       |
| 1,55     | 1        | m } XY-Teil | 9,0           | exo-6                       |
| 1,57     | 1        | m } XY-Teil | 9,0           | exo-5                       |
| 2,84     | 1        | m           |               | 4-H                         |
| 2,93     | 1        | m           |               | 1-H                         |
| 6,27     | 1        | d           | 3,0           | 3-H                         |

Die Protonen 5n, 6n, 5x, 6x bilden ein Spektrum höherer Ordnung.



112

IR: Film, ( $\text{cm}^{-1}$ )

3045, 2980, 2970, 2960, 2945, 2925, 2905, 2880, 2870, 1568, 1562, 1472, 1453, 1420, 1410, 1320, 1310, 1304, 1280, 1275, 1265, 1253, 1220, 1213, 1174, 1125, 1117, 1042, 1022, 922, 878, 856 br., 845, 837 br., 823, 817, 780, 753, 695, 685, 625.

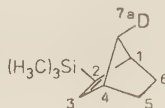
6.4.8.3. Präparative Solvolyse des 5,5-Bis(trimethylsilyl)-exo-3-deuterobicyclo[2.2.1]heptan-exo-2-yl-4-brombenzolsulfonats 38-D zur Bestimmung der D-Verteilung.

Durchführung: analog der Vorschrift von 6.4.8.2..

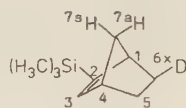
Die folgenden Angaben beziehen sich auf 112-D:

$^2\text{H}$ -NMR: 61,4 MHz ( $\text{CHCl}_3$ )

| $\delta$ | Integral | Zuordnung |
|----------|----------|-----------|
| 1,09     | 0,52     | anti-7    |
| 1,58     | 0,48     | exo-6     |



52%



48%

$^1\text{H}$ -NMR 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )

| $\delta$ | Integral | Form  | Kopplung (Hz) | Zuordnung                   |
|----------|----------|-------|---------------|-----------------------------|
| 0,03     | 9        | s     | -             | $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ |
| 0,80     | 1        | m     | 9,0           | endo-6                      |
| 0,92     | 1        | m     |               | endo-5                      |
| 1,08     | 0,53     | dm    | 8,0           | anti-7                      |
| 1,24     | 1        | m     | 8,0           | syn-7                       |
| 1,55     | 0,60     | m     | 9,0           | exo-6                       |
| 1,57     | 1        | m     |               | exo-5                       |
| 2,84     | 1        | m     |               | 4-H                         |
| 2,93     | 1        | s, br |               | 1-H                         |
| 6,27     | 1        | d     | 3,0           | 3-H                         |

Deuterierungsgrad: 87%.

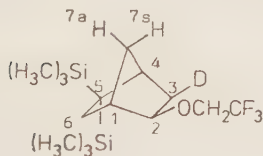
Ergebnis der D-Verteilung: Deuterium ist zu 52% in anti-7- und zu 48% in exo-6-Position lokalisiert.

Die folgenden Angaben beziehen sich auf 111-D:

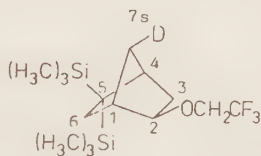
$^1\text{H-NMR}$ : 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )

| $\delta$ | Integral | errechneter D-Anteil | Form    | Kopplung (Hz)     | Zuordnung                         |
|----------|----------|----------------------|---------|-------------------|-----------------------------------|
| 0,03     | 9        | -                    | s       | -                 | $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$       |
| 0,07     | 9        | -                    | s       | -                 | $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$       |
| 1,30     | 1        | 0%                   | d       | 13,0              | endo-6                            |
| 1,39     | 0,63     | 45%                  | ddd     | 13,5/4,4/3,5      | exo-3                             |
| 1,45     | 1,53     | 55%                  | k       |                   | syn+anti-7                        |
| 1,67     | 1        | 0%                   | dd      | 13,0/5,0          | exo-6                             |
| 2,16     | 1        | 0%                   | ddd + d | 13,5/6,8/3,3//6,8 | endo-3                            |
| 2,36     | 2        | 0%                   | k       |                   | 1,4-H                             |
| 3,55     | 1        | 0%                   | d + dd  | 6,8               | endo-2                            |
| 3,73     | 1        | -                    | dq      | 12,0/8,7          | $\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$ |
| 3,77     | 1        | -                    | dq      | 12,0/8,7          | $\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$ |

Deuterierungsgrad: 84%



45%



55%

Ergebnis der D-Verteilung: Deuterium ist zu 55% in anti-7-, und zu 45% in exo-3-Position lokalisiert.

# 6.4.9. Vergleichssubstanzen zu 6.4.

## 6.4.9.1. 6,6-Bis(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]heptan-exo-2-yl-methylether 135.

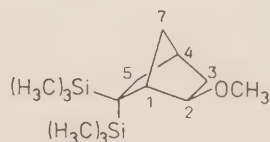
Durchführung: Eine Suspension aus 103 mg (390  $\mu$ mol) 6,6-Bis(trimethylsilyl)-exo-2-norbornanol 64 und 20 mg (840  $\mu$ mol) Natriumhydrid in 2 ml abs. THF wurde 16 Stunden unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß gerührt. Anschließend tropfte man 110 mg (780  $\mu$ mol) Methyljodid zu und rührte weitere 3 Stunden bei Siedetemperatur.

Aufarbeitung: Die abgekühlte Reaktionsmischung wurde mit Wasser versetzt und mit Ether extrahiert. Der Etherextrakt wurde mit wenig Wasser gewaschen, über  $MgSO_4$  getrocknet und das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abrotiert. Die Reinigung erfolgte mittels PGC auf 80cm OV 101, 200°C,  $N_2$ -Trägergas,  $t_R$  7,5 Min.. Um von GC-Säulenmaterial zu trennen, wurde der isolierte Ether 135 im Ölpumpenvakuum kurzwegdestilliert.

AGC (31 m OV 1, 170°C):  $t_R$  17,6 Min.; farblose Flüssigkeit.

$^1H$ -NMR: 80 MHz ( $CDCl_3$ )

| $\delta$ | Integral | Form  | Kopplung (Hz) | Zuordnung                          |
|----------|----------|-------|---------------|------------------------------------|
| 0,03     | 9        | s     | -             | -Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| 0,10     | 9        | s     | -             | -Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| 1,2-1,8  | 6        | k     |               | 3,5,7-H                            |
| 2,25     | 1        | m     |               | 4-H                                |
| 2,38     | 1        | s, br |               | 1-H                                |
| 3,25     | 3        | s     | -             | O-CH <sub>3</sub>                  |
| 3,60     | 1        | dm    | 6,5           | endo-2                             |



135

IR: Film, ( $\text{cm}^{-1}$ )

3040, 2990, 2975, 2965, 2940, 2930, 2880, 2860, 2840, 2825, 1485, 1480, 1475, 1463, 1450, 1445, 1435, 1425, 1417, 1410, 1406, 1390, 1380, 1375, 1370, 1327, 1320, 1310, 1303, 1280, 1275, 1265, 1260, 1245, 1235, 1215, 1208, 1195, 1183, 1165, 1150, 1133, 1127-1073 br., 1067, 1060, 1035, 1028, 985, 950, 940, 923, 910, 890-800 br., 798, 785, 775, 765, 725, 695, 680, 635, 625.

Elementaranalyse:

Bruttoformel:  $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{OSi}_2$

Molmasse: 270,57 g/mol

berechnet: 62,16% C; 11,18% H

gefunden: 62,08% C; 11,10% H

#### 6.4.9.2. Bicyclo[2.2.1]heptan-exo-2-yl-2',2',2'-trifluor-ethylether 102.

Ansatz: 301,3 mg (1,12 mmol) 2-Norbornyltosylat 90

128 mg (1,12 mmol) 2,6-Dimethylpyridin

6 ml 2,2,2-Trifluorethanol

Durchführung: siehe allgemeine Arbeitsvorschrift 6.4.1.. Ein Standard wurde nicht verwendet. Reaktionszeit: 80 Minuten, Solvolysetemperatur: 100°C.

Aufarbeitung: Man versetzte die Reaktionslösung mit Pentan und wusch mit eiskalter 2-m Salzsäure. Die wäßrigen, sauren Extrakte wurden mit Pentan extrahiert. Die vereinigten Pentanphasen wurden mit Wasser neutral gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und Pentan bei 50°C unter Normaldruck weitgehendst abrotiert. Das zurückbleibende Material wurde über 2 m OV 101 bei 140°C PGC getrennt ( $t_R$ : 7,2 Min., Heliumträgergas 120 ml/Min.). Der Ether 102 wurde im Hochvakuum aus der PGC-Falle herausdestilliert, wodurch er von Säulenmaterialresten getrennt wurde. Ausbeute: wurde nicht bestimmt.

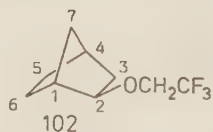
AGC (31 m OV 1, 120°C): 5,4 Min..

$^{19}\text{F}$ -NMR: 75,4 MHz ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )

| $\delta$ | Integral | Form | Kopplung (Hz) | Zuordnung                   |
|----------|----------|------|---------------|-----------------------------|
| -74,3    | 3        | t    | 9,0           | $\text{O-CH}_2\text{-CF}_3$ |

$^1\text{H-NMR}$ : 400 MHz ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )

| $\delta$  | Integral | Form           | Kopplung (Hz)    | Zuordnung                          |           |
|-----------|----------|----------------|------------------|------------------------------------|-----------|
| 0,63      | 1        | m              | 9,8/2,4/1,5      | 7-H                                | } 3,5,6-H |
| 0,77      | 1        | m              |                  |                                    |           |
| 0,88      | 1        | ddq            |                  |                                    |           |
| 1,15-1,27 | 3        | k              |                  |                                    |           |
| 1,30      | 1        | ddtd           | 13,2/4,5/2,5/0,8 |                                    |           |
| 1,51      | 1        | dquin          | 9,8/1,9          | 7-H                                |           |
| 2,00      | 1        | tm             | 4,0              | 4-H                                |           |
| 2,02      | 1        | dm             |                  |                                    |           |
|           |          | überlagert 4,5 |                  | 1-H                                |           |
| 3,03      | 1        | d, br          | 6,5              | endo-2                             |           |
| 3,20      | 1        | dq             | 11,8/9,0         | O-CH <sub>2</sub> -CF <sub>3</sub> |           |
| 3,27      | 1        | dq             | 11,8/9,0         | O-CH <sub>2</sub> -CF <sub>3</sub> |           |

IR: Film, ( $\text{cm}^{-1}$ )

3030, 3020, 3010, 2985 br., 2965, 2940, 2905, 2845, 1490, 1485, 1480, 1475, 1467, 1462, 1455, 1445, 1435, 1425, 1375 br., 1355-1265 br., 1260, 1240, 1225, 1120-1150 br., 1150-1100 br., 1085, 1055, 1030, 1000, 985, 975, 965, 955, 950, 940, 930, 898, 890, 885, 875, 870, 860, 855, 850-825 br., 785, 685, 680.

Elementaranalyse:

Bruttoformel:  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{F}_3\text{O}$ 

Molmasse: 194,20 g/mol

berechnet: 55,66% C; 6,75% H

gefunden: 55,68% C; 6,80% H

## 6.5. Desaminierungen.

### 6.5.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Desaminierung analytischer Amin-Proben mit salpetriger Säure.<sup>28)</sup>

Aufbau: 25-ml Dreihalskolben mit Magnetührwerk und angeschlossenen

1. Claisenaufsatz, dessen 1. Schliff mit einer Argongasflasche verbunden und dessen 2. Schliff mit einem Einspritzseptum verschlossen ist;
2. Intensivkühler mit aufgesetztem Blasenähler; die Kühlung erfolgt mittels Kryostaten auf  $-25^{\circ}\text{C}$ ;
3. pH-Glaselektrode.

Durchführung: Exakt eingewogene Mengen ( $\pm 0,1$  mg) an Amin bzw. dessen Hydrochlorid wurden in Wasser emulgiert bzw. gelöst und mit Pentan p.a. überschichtet. Durch dosiertes Einspritzen von 1-m Perchlorsäure wurde das freie Amin 35 gelöst und ein pH-Wert zwischen 3,7 und 3,0 eingestellt. Der Reaktionskolben wurde auf  $0^{\circ}\text{C}$  gekühlt und das System 30 Min. mit Argon gespült. Unter Rühren spritzte man nun alternierend mäßig konzentrierte  $\text{NaNO}_2$  Lösung und 1-m  $\text{HClO}_4$  derart hinzu, daß ein pH-Bereich zwischen 3,5-3,8 nicht verlassen wurde. Nach vollständiger Nitritzugabe wurde die Kolbenkühlung entfernt. Der pH-Wert mußte von Zeit zu Zeit kontrolliert und gegebenenfalls korrigiert werden. Nach 4 Stunden veränderte man nichts mehr und ließ über Nacht rühren. Während der gesamten Reaktion wurde langsam mit Argon gespült.

Aufarbeitung: Zur Vernichtung der überschüssigen salpetrigen Säure setzte man Methanol zu. Außerdem wurde eine exakt bemessene Menge einer geeigneten Standardlösung zugefügt und gut durchmischt. Der Reaktionskolben wurde auf  $0^{\circ}\text{C}$  gekühlt und das System 30 Min. mit mäßigem Argonstrom gespült. Die wäßrige Phase wurde mit 5-m NaOH auf pH 13 eingestellt, die organische Phase abgesaugt, über  $\text{K}_2\text{CO}_3$  getrocknet und gaschromatographisch untersucht. Um eine statistische Sicherheit zu erhalten, wurde jede Probe mehrmals auf einer unpolaren und einer polaren Säule gaschromatographiert.

6.5.2. Desaminierung des exo-6-(Trimethylsilyl)bicyclo-  
[2.2.1]heptan-endo-2-yl-aminhydrochlorids 33\*HCl.

Ansatz:

54,0 mg (245,7  $\mu\text{mol}$ ) Aminhydrochlorid 33\*HCl in 10 ml Wasser

85 mg (1232  $\mu\text{mol}$ ) Natriumnitrit in 1 ml Wasser

10 ml Pentan p.a.

1-m Perchlorsäure

2,00 ml Standardlösung (3,00 mg/ml endo-5-(Trimethylsilyl)-  
exo-2-norbornanol 26 + 3,40 mg/ml Dodekan in Ether)

n(33)/n( $\text{NaNO}_2$ ): 1:5

c(33): 22,3 mmol/l( $\text{H}_2\text{O}$ )

Durchführung und Aufarbeitung: siehe allgemeine Arbeitsvor-  
schrift 6.5.1.. Vor der Aufarbeitung wurde jedoch 5 Tage  
gerührt. Alle in der Tabelle angegebenen relativen Ausbeuten  
sind korrigiert. Die absoluten Ausbeuten der unpolaren Pro-  
dukte wurden gegen Dodekan, die der polaren Produkte gegen  
endo-5-(Trimethylsilyl)-exo-2-norbornanol 26 ermittelt.

Desaminierung von 33\*HCl mit salpetriger Säure.

Säule: a) 18 m OV 1, 100°C,  $\text{N}_2$ -Trägergas,  $t_R$ (Min.): 15 2,2; 16 2,3; 17 5,2

b) 41 m CW 20M, 130°C,  $\text{H}_2$ -Trägergas,  $t_R$ (Min.): 21 10,4; 23 11,4

| Pro-<br>dukt |  |  |  |  |  | Ausbeute |
|--------------|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|----------|
|              | <u>15</u>                                                                          | <u>16</u>                                                                          | <u>17</u>                                                                          | <u>21</u>                                                                          | <u>23</u>                                                                          |          |
| Gew.-%       | 16                                                                                 | 5                                                                                  | 62                                                                                 | 7                                                                                  | 10                                                                                 |          |
| Mol -%       | 25                                                                                 | 8                                                                                  | 54                                                                                 | 5                                                                                  | 8                                                                                  | 45       |

Si =  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

6.5.3. Desaminierung des endo-6-(Trimethylsilyl)bicyclo-  
[2.2.1]heptan-exo-2-yl-aminhydrochlorids  $31 \cdot \text{HCl}$ .

Ansatz:

78,1 mg (355,3  $\mu\text{mol}$ ) Aminhydrochlorid  $31 \cdot \text{HCl}$  in 5 ml Wasser

275 mg (3985  $\mu\text{mol}$ ) Natriumnitrit in 1 ml Wasser

5 ml Pentan p.a.

1-m Perchlorsäure

2,00 ml Standardlösung (3,00 mg/ml endo-5-(Trimethylsilyl)-  
 exo-2-norbornanol 26 + 3,40 mg/ml Dodekan in Ether)

$n(\text{Amin})/n(\text{NaNO}_2)$ : 1:11

$c(\text{Amin})$ : 59,2 mmol/l( $\text{H}_2\text{O}$ )

Durchführung und Aufarbeitung: siehe allgemeine Arbeitsvor-  
 schrift 6.5.1.. Vor der Aufarbeitung wurde jedoch 5 Tage  
 gerührt. Alle in der Tabelle angegebenen relativen Ausbeuten  
 sind korrigiert. Die absoluten Ausbeuten der unpolaren Pro-  
 dukte wurden gegen Dodekan, die der polaren Produkte gegen  
 endo-5-(Trimethylsilyl)-exo-2-norbornanol 26 ermittelt.

Desaminierung von  $31 \cdot \text{HCl}$  mit salpetriger Säure.

Säule: 18 m OV 1, 100°C,  $\text{N}_2$ -Trägergas,  $t_R(\text{Min.})$ : 15 2,2; 16 2,3; 17 5,2

41 m CW 20M, 130°C,  $\text{H}_2$ -Trägergas,  $t_R(\text{Min.})$ : 45 10,9; 23 11,4

| Pro-<br>dukt |  |  |  |  |  | Ausbeute |
|--------------|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|----------|
|              | <u>15</u>                                                                          | <u>16</u>                                                                          | <u>Si</u> <u>17</u>                                                                | <u>Si</u> <u>45</u>                                                                | <u>23</u>                                                                          |          |
| Gew.-%       | 0,6                                                                                | 0,7                                                                                | 54,0                                                                               | 3,0                                                                                | 41,7                                                                               |          |
| Mol -%       | 1,1                                                                                | 1,3                                                                                | 55,9                                                                               | 2,8                                                                                | 38,9                                                                               | 87       |

Si =  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

6.5.4. Desaminierung des endo-6-(Trimethylsilyl)bicyclo-[2.2.1]heptan-endo-2-yl-amins 35.

Ansatz:

82,9 mg (452,3  $\mu\text{mol}$ ) Amin 35 in 10 ml Wasser

46 mg (666,7  $\mu\text{mol}$ ) Natriumnitrit in 1 ml Wasser

10 ml Pentan p.a.

1-m Perchlorsäure

2,00 ml Standardlösung (3,00 mg/ml endo-5-(Trimethylsilyl)-exo-2-norbornanol 26 + 3,40 mg/ml Dodekan in Ether)

$n(\text{Amin})/n(\text{NaNO}_2)$ : 1:1,47

$c(\text{Amin})$ : 41,1 mmol/l( $\text{H}_2\text{O}$ )

Durchführung und Aufarbeitung: siehe allgemeine Arbeitsvorschrift 6.5.1.. Vor der Aufarbeitung wurde jedoch 5 Tage gerührt. Alle in der Tabelle angegebenen relativen Ausbeuten sind korrigiert. Die absoluten Ausbeuten der unpolaren Produkte wurden gegen Dodekan, die der polaren Produkte gegen endo-5-(Trimethylsilyl)-exo-2-norbornanol 26 ermittelt.

Desaminierung von 35 mit salpetriger Säure.

Säule: a) 18 m OV 1, 100°C,  $\text{N}_2$ -Trägergas,  $t_R(\text{Min.})$ : 15 2,2; 16 2,3; 17 5,2

b) 41 m CW 20M, 130°C,  $\text{H}_2$ -Trägergas,  $t_R(\text{Min.})$ : 45 10,9; 23 11,4

| Pro-<br>dukt |  |  |  |  |  | Ausbeute |
|--------------|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|----------|
|              | <u>15</u>                                                                          | <u>16</u>                                                                          | <u>Si</u> <u>17</u>                                                                | <u>Si</u> <u>45</u>                                                                | <u>23</u>                                                                          |          |
| Gew.-%       | 9,8                                                                                | 75,2                                                                               | 12,0                                                                               | < 0,4                                                                              | 2,6                                                                                |          |
| Mol -%       | 10,5                                                                               | 80,6                                                                               | 7,3                                                                                | < 0,2                                                                              | 1,4                                                                                | 51       |

Si =  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

Bei Desaminierungen von 35 wurde gelegentlich auch ein kleiner Anteil (ca. 1 Mol-%) endo-6-(Trimethylsilyl)-endo-2-norbornanol 47 gefunden. Da dies jedoch nicht reproduzierbar auftrat, wurde auf seine tabellarische Aufführung verzichtet.

## 7. Literaturverzeichnis

- 1) Zusammenfassung: C. Wentrup, "Reaktive Zwischenstufen I+II", Thieme, Stuttgart 1979.
- 2) W. Kirmse, Chemie in unserer Zeit, 197 (1982).
- 3) a) S. Winstein, D. S. Trifan, J. Am. Chem. Soc. 71, 2953 (1949); b) S. Winstein, D. S. Trifan, J. Am. Chem. Soc. 74, 1147 und 1154 (1952); c) G. A. Olah, Acc. Chem. Res. 9, 41 (1976); d) G. A. Olah, Angew. Chem., 85, 183 (1973); e) G. A. Olah: "Carbokationen und Elektrophile Reaktionen", Verlag Chemie, Weinheim 1974; f) G. A. Olah, Top. Curr. Chem, 80, 19 (1979).
- 4) a) H. C. Brown, The nonclassical Ion-Problem, New York, with comments by P. v. R. Schleyer, Plenum Press (1977); b) H. C. Brown, Acc. Chem. Res. 16, 432 (1983).
- 5) G. A. Olah, A. M. White, J. R. DeMember, C. Y. Lui J. Am. Chem. Soc. 91, 3958 (1969).
- 6) G. A. Olah, G. K. S. Prakash, M. Arvanaghi, F. A. L. Anet, J. Am. Chem. Soc. 104, 7105 (1982).
- 7) W. Kirmse, U. Mrotzek, R. Siegfried, Angew. Chem. 97, 51 (1985); U. Mrotzek, Dissertation, Bochum 1986.
- 8) W. Kirmse, R. Siegfried, S. Schoen, J. Schwarz, Chem. Ber. 121, 477 (1988).
- 9) a) W. Fischer, C. A. Grob, G. v. Sprecher, A. Waldner, Helv. Chim. Acta 63, 928 (1980); b) W. Fischer, C. A. Grob, G. v. Sprecher, A. Waldner, Helv. Chim. Acta 64, 2298 (1981); c) C. A. Grob, Bettina Günther, R. Hanreich, Helv. Chim. Acta 64, 2312 (1981); d) C. A. Grob, Bettina Günther, R. Hanreich, Helv. Chim. Acta 65, 2110 (1982); e) C. A. Grob, Bettina Günther, R. Hanreich, Helv. Chim. Acta 65, 2288 (1982); f) C. A. Grob, Acc. Chem. Res. 16, 426 (1983).
- 10) W. Kirmse, M. Hartmann, R. Siegfried, H.-J. Wroblowsky, B. Zang, V. Zellmer, Chem. Ber. 114, 1793 (1981).
- 11) D. D. Davis, R. L. Chambers, H. T. Johnson, J. Organomet. Chem. 25, C13 (1970).
- 12) D. D. Davis, H. T. Johnson, J. Am. Chem. Soc. 96, 7576 (1974).

- 13) L. H. Sommer, R. E. van Strien, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. 71, 3056 (1949).
- 14) a) I. Fleming, J. P. Michael, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 245 (1978); b) I. Fleming, J. P. Michael, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1549 (1981); c) J. P. Michael, N. F. Blom, C. A. Boeyens, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1739 (1984).
- 15) F. Söllenhömer, Diplomarbeit, Bochum 1985.
- 16) H. G. Kuivila, C. R. Warner, J. Org. Chem. 29, 2845 (1964).
- 17) H. G. Kuivila, G. L. Grady, J. Organomet. Chem. 21, 303 (1970).
- 18) G. I. Poos, G. E. Arth, R. E. Beyler, L. H. Sarett, J. Am. Chem. Soc. 75, 425 (1953).
- 19) H. C. Brown, E. N. Peters, J. Am. Chem. Soc. 97, 1929 (1975).
- 20) A. D. Petrov, V. F. Mironov, D. Mashantsker, Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk (1956), 550.
- 21) Aylward/Findlay, Datensammlung Chemie, taschentext 27, Weinheim 1975, S. 115.
- 22) L. Brandsma, H. D. Verkruijsse, C. Schade, P. v. R. Schleyer, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1986), 260.
- 23) K. Tamao, M. Mishima, J. I. Yoshida, M. Takahashi, N. Ishida, M. Kumada, J. Organomet. Chem. 225, 151 (1982).
- 24) W. G. Dauben, F. G. Willey, J. Am. Chem. Soc. 84, 1497 (1962).
- 25) Zusammenfassung: M. Regitz: Diazoalkane, S. 115, Thieme, Stuttgart 1977.
- 26) G. Hellwig, Dissertation Bochum 1984, S. 22ff.
- 27) a) W. Kirmse, L. Horner, H. Hoffmann, Annalen 614, 19 (1958); b) W. Kirmse, Carbene Carbenoide und Carbenanaloge, Weinheim 1969, S. 44ff.
- 28) W. Kirmse, R. Siegfried, J. Am. Chem. Soc. 105, 950 (1983).
- 29) E. R. Davidson, V. J. Shiner; J. Am. Chem. Soc. 108, 3135 (1986).
- 30) empirische Daten aus: O. Bastiansen, F. N. Fritsch, K. H. Medberg, Acta Crystallogr. 17, 538 (1964).

- 31) empirische Daten aus: R. K. Bohn, K. Mizuno, T. Fukuyama, K. Kuchitsu, Bull. Chem. Soc. Jap. 46, 1395 (1973).
- 32) V. J. Shiner, M. W. Ensinger, J. Am. Chem. Soc. 108, 842 (1986); vergl. auch: V. J. Shiner, M. W. Ensinger, R. D. Rutkowske, J. Am. Chem. Soc. 109, 804 (1987).
- 33) A. Nickon, N. H. Werstiuk, J. Am. Chem. Soc. 89, 3914 (1967).
- 34) W. F. Maier, P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. 103, 1891 (1981).
- 35) Y. Lin, A. Nickon, J. Am. Chem. Soc. 92, 3496 (1970).
- 36) a) K. Banert, W. Kirmse, H.-J. Wroblowsky, Chem. Ber. 116, 3591 (1983); b) W. Kirmse, G. Arend, Chem. Ber. 105, 2746 (1972).
- 37) a) W. Kirmse, G. Arend, R. Siegfried, Angew. Chem. 82, 174 (1970); b) W. Kirmse, R. Siegfried, Chem. Ber. 105, 2754 (1972).
- 38) M. Asaoka, H. Takei, Tetrahedron Lett., 28, 6343 (1987).
- 39) a) J. B. Lambert, G. Wang, R. B. Finzel, D. H. Teramura, J. Am. Chem. Soc. 109, 7838 (1987); b) J. B. Lambert, R. B. Finzel, J. Am. Chem. Soc. 104, 2020 (1982).
- 40) S. C. Wierschke, J. Chandrasekhar, W. L. Jorgensen, J. Am. Chem. Soc. 107, 1496 (1985).
- 41) Zusammenfassung: G. L. Buchanan, Chem. Soc. Rev. 3, 41 (1974); G. Köbrich, Angew. Chem. 85, 494 (1973).
- 42) W. Kirmse, S. Brandt, Chem. Ber. 117, 2510 (1984).
- 43) P. v. R. Schleyer, M. M. Donaldson, W. E. Watts, J. Am. Chem. Soc. 87, 375 (1965).
- 44) A. Colter, E. C. Friedrich, N. J. Holness, S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. 87, 378 (1965). Vergl. auch: 43)
- 45) G. H. Wagner, D. L. Pines, M. L. Dunham, D. B. McIntire, Ind. Eng. Chem. 45, 367 (1953).
- 46) A. D. Petrov et. al., Zh. Obshch. Khim. 31, 1199 (1961).
- 47) R. F. Cunico, J. Org. Chem. 36, 929 (1971).
- 48) R. Gassend, Y. Limouzin, J. C. Marie, Org. Magn. Res. 6, 259 (1974).
- 49) A. V. Topchiev, N. S. Nametkin, V. I. Zetkin, Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R. 84, 981 (1952).

- 50) Zur  $\alpha$ -Addition von  $\text{HSiCl}_3$  vergleiche: B. Marciniak, J. Guliński, W. Urbaniak, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. 12, 139 (1982); B. Marciniak, E. Maćkowska, J. Guliński, W. Urbaniak, Z. anorg. allg. Chem. 229, 222 (1985).
- 51) G. H. Wagner, C. O. Strother, Brit. Patent 670,617 vom 24.4.1952 (CA. 46:8894).
- 52) T. H. Chan, W. Mychajlowskij, B. S. Ong, D. N. Harpp, J. Org. Chem. 43, 1526 (1978).
- 53) G. H. Wagner, US. Pat. 2,737,520 vom 6.3.1956, CA. 51: 2020h.
- 54) J. D. Park, J. D. Groves, J. R. Lacher, J. Org. Chem. 25, 1628 (1960).
- 55) C. L. Agre, W. Hilling, J. Am. Chem. Soc. 74, 3895 (1952).
- 56) A. Ottolenghi, M. Fridkin, A. Zilkha, Can. J. Chem. 41, 2977, (1963).
- 57) M. G. Voronkov, O. G. Yarosh, L. V. Shchukina, V. I. Glukhikh, Izvest. Akad. Nauk SSSR., Ser. Khim. 8, 1911 (1981).
- 58) J. Cudlin, J. Schraml, V. Chvalovsky, Coll. Czech. Chem. Commun. 29, 1476 (1964).
- 59) R. L. Merker, M. J. Scott, J. Am. Chem. Soc. 85, 2243 (1963).
- 60) P. K. Freeman, D. C. George, V. N. M. Rao, J. Org. Chem. 28, 3234 (1963).
- 61) J. Hartmann, M. Schlosser, Helv. Chim. Acta 59, 453 (1976).
- 62) C. Herzog, R. Lang, D. Brückner, P. Kemmer, M. Christl., Chem. Ber. 119 (1986), 3027.
- 63) C. S. Kraihanzel, M. L. Losee, J. Org. Chem. 33, 1983 (1968).





## DANKSAGUNGEN

Herrn Dr. F. Scheidt und Herrn H. Raskopf danke ich für ihre Unterstützung bei gaschromatographischen, apparativen und Problemen.

Herrn Dr. R. Siegfried danke ich für Diskussionen und wertvolle Hilfen bei HPLC-Trennungen.

Herrn Dr. W. Dietrich und seinen Mitarbeitern, insbesondere Herrn M. Gartmann, danke ich für die unermüdliche Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren, sowie ihrer Hilfen bei der Lösung spezieller NMR-Probleme. Herrn Dipl. Chemiker C. Rüdél und den zuständigen Mitarbeitern der Firma Bruker in Karlsruhe danke ich für die Aufnahme eines 600 MHz NMR-Spektrums.

Frau G. Diehr danke ich für die Reinigung der Laborgeräte, die, allzu oft durch Siliciumverbindungen verunreinigt, besonderer Reinigungsmaßnahmen bedurften.

Herrn Dr. M. Lieb danke ich für die freundliche Überlassung Flußsäure-resistenter Laborgeräte.

Dem gesamten Arbeitskreis Kirmse danke ich für ein angenehmes Arbeitsklima.



## LEBENS LAUF

Name: Frank Söllenböhmer

Geboren: am 11. Januar 1960 in Essen

Eltern: Heinrich und Elisabeth Söllenböhmer, geb.  
Olbrisch

Familienstand: verheiratet, 1 Kind

Schul Ausbildung: April 1966 bis Juli 1969

Eichendorffschule Volks-/Grundschule in  
Essen 11

August 1969 bis Juli 1970

Hauptschule an der Schloßwiese in Essen 11

September 1970 bis Juni 1976

Realschule an der Bockmühle, später Real-  
schule Altendorf in Essen 1

Abschluß: Mittlere Reife am 28. Juni 1976

August 1976 bis Mai 1979

Alfred-Krupp-Schule in Essen 1

Abschluß: Abitur am 21. Mai 1979

Studium: November 1979 bis Dezember 1985

Chemie-Diplom

Vordiplom am 15. April 1982

Diplom am 19. Dezember 1985

studentische Hilfskraft seit 4.11.1985

wissenschaftl. Hilfskraft seit 1.7.1986

wissenschaftl. Mitarbeiter seit 1.4.1987









